JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

33035

GENERAL LIBRARY • UNIVERSITY OF MICHIGAN

BAND 31.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1885.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

INHALT

des einunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(24. Januar 1885.)

Seite

E. Kauder: Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure . 1

L. Dobbin und O. Masson: Ueber die Einwirkung der Halogene auf die Trimethylsulfinsalze 36

C. Beyer: Ueber ein Homologes des Chinolins (vorläuf. Notiz) 47

Zweites und drittes Heft.

(19. Februar 1885.)

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen: IV. Ueber die Roseokobaltsalze 49

C. Kubierschky: Ueber die Thiophosphorsäuren 93

C. Riess und E. v. Meyer: Ueber Kyanmethäthin . . . 112

J. Walter: Apparate für chemische Laboratorien: Handregulator für elektrisches Licht, zur Projection der Spectra 116

Fr. Gumpert: Zur Kenntniss des cyansauren Phenyls (vorläufige Mittheilung) 119

W. Panaotović: Ueber P-Methylisatosäure und Derivate derselben (vorläuf. Mittheilung) 122

Seite

A. Weddige: Ueber einige Derivate des Orthoamidobenzamids 124

L. Henry: Ueber Haloïdsubstitutionsprodukte der Propionsäure 126

Viertes Heft.

(13. März 1885.)

O. Loew: Ueber Eiweiss und die Oxydation desselben . . 129

Fr. Knapp: Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege 154

O. T. Christensen: Ueber die Darstellung der dem rothen und dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbindungen 163

J. Nemirowsky: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolchlorhydrin 173

A. Weddige u. M. Körner: Ueber polymeres Dichloracetonitril 176

Fünftes und sechstes Heft.

(14. April 1885.)

J. Traube: Ueber die Bestimmung der Capillaritätsconstanten einiger wässriger und alkoholischer Lösungen durch Beobachtung der Steighöhen im capillaren Rohre . . . 177

W. Ostwald: Ueber die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen 219

H. Trey: Ueber die Basicität der Unterschwefelsäure . . 223

E. Schulze: Zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und des Glutamins 233

Cl. Winkler: Untersuchungen über den Uebergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand 247

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen 262

Siebentes Heft.

(2. Mai 1885.)

F. Stohmann: Calorimetrische Untersuchungen 273

W. Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik. Vierte Abhandlung: Die Inversion des Rohrzuckers II. . . 307

Seite

S. Reformatsky: Ueber die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittelst unterchloriger Säure (vorläufige Mittheilung) 318

Al. Saytzeff: Synthese der tertiären gesättigten Alkohole aus den Ketonen (vorläufige Mittheilung) 319

Achtes und neuntes Heft.

(8. Juni 1885.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan:

22. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen von J. Kanonnikoff . 321

P. Keller: Ueber einige Derivate des Kyanmethins . . . 363

C. Beyer: Ueber Meta-Nitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure 382

R. Schmitt: Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese 397

J. W. James: Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chloräthylsulfonsäure 411

Derselbe: Ueber Derivate des Taurins 413

R. Schneider: Ueber die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus Lösungen, die Antimonoxyd und Weinsäure enthalten 420

F. Rasiński: Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrome (zweite vorlaufige Mittheilung) 428

A. Étard und G. Bémont: Ueber Ferrocyanverbindungen 430

A. Joly: Ueber Verbindungen von arseniger Säure und Arsensäure 432

Zehntes und elftes Heft.

(27. Juni 1885.)

W. Ostwald: Elektrochemische Studien. II. Abhandlung: Das Verdünnungsgesetz 433

R. Seifert: Ueber die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylester 462

W. H. Perkin: Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen

Seite

Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und die specifischen Gewichte der untersuchten Körper 481

J. Traube: Einfluss der Temperatur auf den capillaren Randwinkel 514

Joh. Walther: Apparate für chemische Laboratorien: Galvanische Elemente. Voltameter 527

C. Willgerodt: Ueber die Anwendung von Elementen, Oxyden, Sulfiden und Sauerstoffsalzen zur Halogenübertragung 539

Al. Saytzeff: Ueber die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 541

M. Siegfried: Notiz über die Oxydation des Phenols mittelst Nitrobenzol 542

Adolf Senf: Ueber Cyananilin und einige Abkömmlinge desselben (vorläufige Mittheilung) 543

K. Voigt: Ueber Benzoïnanilid und Derivate desselben (vorläufige Mittheilung) 544

Produkte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure;

von

Ernst Kauder.

Viele einbasische Säuren, namentlich die der aromatischen Reihe, geben durch Behandeln mit entsprechenden Mengen von Fünffach-Chlorphosphor Trichloride, Körper, die durch kochendes Wasser, zum Theil sogar durch kochende Natronlauge nicht zersetzt werden. v. Gerichten publizirte vor vier Jahren Studien über Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor unter Druck auf Derivate einer zweibasischen aromatischen Säure, der Phtalsäure[1]), in der Hoffnung, durch diese Reaktion Aufklärung über das eigenthümliche Verhalten des Phtalylchlorides zu erhalten, welches bekanntlich Phtalid sowie neutrale Aether zu bilden im Stande ist. Dabei entstehen, wie derselbe fand, zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung $C_8H_4Cl_4O$, jedoch ist die in Aussicht gestellte Fortsetzung der Untersuchung unterblieben.

Das Auftreten zweier isomeren Chloride, welche noch Sauerstoff enthalten, legte die Frage nahe, ob diese Körper in der That die Endprodukte der Reaction von Fünffach-Chlorphosphor auf Phtalsäure und auf zweibasische Säuren überhaupt sind; es war daher von Interesse, die Produkte der möglichst weit gehenden Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor unter Druck auf eine zweibasische Säure genauer zu

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 417.

studiren. Die Bildung eines den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechenden Hexachlorides war an und für sich nicht unwahrscheinlich.

Als Material für diese Untersuchungen wählte ich die Bernsteinsäure.

I. Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor (4 Mol.) auf Succinylchlorid (1 Mol.).

Behandelt man 1 Mol. Bernsteinsäure mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor und erhitzt am Rückflusskühler, so entsteht bekanntlich Succinylchlorid.

$$C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2\,PCl_3O + 2\,HCl.$$

Die resultirende Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, und das von 130° an Uebergehende gesondert aufgefangen. Dieses Destillat ist ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Succinylchlorid.

Je 30 Grm. der etwa 8 Grm. Succinylchlorid enthaltenden Flüssigkeit wurden mit 45 Grm. Fünffach-Chlorphosphor in Röhren eingeschlossen und im Paraffinbade auf 230° erhitzt. Nach Beendigung dieser Operation zeigte sich, dass der Fünffach-Chlorphosphor vollständig in Reaktion getreten, und die Flüssigkeit heller geworden war; beim Oeffnen entwich sehr viel Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde einer fraktionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann bei 90° zu sieden; das von 125° an Uebergehende wurde gesondert aufgefangen. Dieses, zwischen 125° und 215° siedende Destillat lässt, in Wasser eingetragen, ein Oel zu Boden sinken, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und einen scharfen, an Säurechloride erinnernden Geruch besitzt. Das auf diese Weise gereinigte und mit Chlorcalcium getrocknete Oel erstarrt, in Kältemischung gestellt, vollständig zu grossen strahligen Blättern, welche aber nachher bei Zimmertemperatur wieder schmelzen und zwischen 194° und 214° unzersetzt sieden:

Analyse:

I. 0,4134 Grm. Substanz gaben 0,0100 Grm. H_2O und 0,2692 Grm. CO_2.

II. 0,4581 Grm. Substanz gaben 0,0084 Grm. H_2O und 0,2946 Grm. CO_2.

III. 0,1305 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,3870 Grm. AgCl und 0,0125 Grm. Ag.

IV. 0,0853 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,2612 Grm. AgCl und 0,0057 Grm. Ag.

V. 0,1599 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4685 Grm. AgCl und 0,0205 Grm. Ag.

	Berechnet für C_4Cl_6O.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	= 48 = 17,33 %	17,76	17,54	—	—	—
Cl_6	= 213 = 76,88 „	—	—	76,51	76,32	76,69
O	= 16 = 5,77 „	—	—	—	—	—
	277					

Aus diesen Analysen kann man folgern, dass der entstandene Körper die Zusammensetzung C_4Cl_6O hat und dass sämmtlicher Wasserstoff des Succinylchlorides durch die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors herausgenommen worden ist. Letztere Reaktion wird bestätigt durch die massenhafte Abspaltung von Salzsäure und den anfänglich niedrigen Siedepunkt der Flüssigkeit. Enthielte diese neben dem Chlorid nur Phosphoroxychlorid, so könnte sie erst von 110° ab sieden, so aber beginnt das Sieden schon bei 90°, offenbar in Folge des beigemengten Dreifach-Chlorphosphors. Die Gegenwart des letzteren wurde mit Sicherheit dadurch erkannt, dass man die Flüssigkeit mit Wasser zersetzte und die so entstehende phosphorige Säure durch die reducirende Wirkung auf Silberlösung nachwies.

Um die Constitution des Chlorides C_4Cl_6O aufzuhellen, wurde dasselbe zunächst mit Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt. Verdünnte Säure wirkt nicht ein, wohl aber concentrirte im Ueberschuss bei hoher Temperatur. Unter Entwickelung von Salzsäure löst sich das Chlorid auf. Beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit grosse tafelförmige Blätter ab. Dieselben wurden in Wasser, worin sie sich langsam lösten, eingetragen, die Lösung mit Aether aus-

geschüttelt, der Aether filtrirt und eingedunstet. Die zurückbleibende Flüssigkeit scheidet, in heisses Wasser eingetragen, noch etwas unzersetztes Chlorid ab. Die wässerige Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen oder nach längerem Stehen über Schwefelsäure eine weisse, stark hygroskopische Masse. Bringt man dieselbe in ein Becherglas und lässt sie lose bedeckt stehen, so wandelt sie sich in einzelne Krystalle um, die aber bald unter weiterer Aufnahme von Wasser vollständig zerfliessen. Eine Analyse konnte von diesem Körper nicht gemacht werden. Erwärmt man die Krystalle, so schmelzen sie zunächst, dann sublimiren unter gleichzeitigem Austritt von Wasser weisse Blättchen, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzen, und die nach zweimaliger Sublimation vollständig rein sind. Diese Blättchen sind nicht mehr hygroskopisch, lösen sich langsam, aber vollständig in Wasser. Dampft man die Lösung ein, so erhält man dieselbe hygroskopische Masse wie zuvor. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass das Sublimat das Anhydrid der in Wasser leicht löslichen Säure sei, eine Annahme, welche sich später als richtig erwies. Das Sublimat ist chlorhaltig und hat den Schmelzpunkt 119,5°, es wurde direkt zur Analyse verwandt.

Analyse:

I. 0,2165 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,3610 Grm. AgCl und 0,0123 Grm. Ag.

II. 0,2423 Grm. Substanz gaben 0,0100 Grm. H_2O und 0,2567 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_4Cl_2O_3$.		Gefunden.	
			I.	II.
C_4	= 48 = 28,74 %		—	28,89
Cl_2	= 71 = 42,52 „		42,46	—
O_3	= 48 = 28,74 „		—	—
	167			

Nach diesen Analysen ist es unzweifelhaft, dass der Körper ein Abkömmling der Maleïnsäure (oder Fumarsäure) ist. Es war nun beobachtet worden, dass die ursprüngliche Säure nicht blos durch Sublimation ausserordentlich leicht in das Anhydrid übergeht, sondern zum Theil schon durch längeres Stehen über Schwefelsäure, ferner durch anhaltendes Kochen

mit bei 40° siedendem Petroleumäther. Die Säure ist in dem letzteren unlöslich, das durch Abspaltung von Wasser sich bildende Anhydrid dagegen leicht löslich; beim Erkalten krystallisirt es in langen, farrenkrautähnlichen Blättern aus. Dieses Verhalten spricht dafür, dass der Körper ein Derivat der Maleïnsäure ist, denn nur die Maleïnsäure und die Abkömmlinge derselben zeigen die Fähigkeit, Anhydride zu bilden. Die Säure ist demnach als

Dichlormaleïnsäure, $C_2Cl_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

zu bezeichnen.

Silbersalz der Dichlormaleïnsäure.

Versetzt man die Lösung reiner Dichlormaleïnsäure mit salpetersaurem Silber und neutralisirt nachher mit Ammoniak, so scheidet sich das Silbersalz der Säure in kleinen, seideglänzenden Nädelchen ab, welche in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Das trockne Salz explodirt beim Erhitzen mit heftigem Knall. Zur Analyse wurde es in Salpetersäure gelöst, das Silber mit Salzsäure gefällt.

Analyse:

I. 0,2666 Grm. Substanz gaben 0,1747 Grm. AgCl und 0,0117 Grm. Ag.

II. 0,2091 Grm. Substanz gaben 0,1498 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_2Cl_2\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$	Gefunden.	
		I.	II.
Ag =	54,13 %	53,7	53,91

Methyläther der Dichlormaleïnsäure.

Löst man das reine Anhydrid[1]) in der dreifachen Menge Methylalkohol, sättigt mit Salzsäure, kocht auf, lässt über Nacht stehen und trägt dann in Wasser ein, so fällt der

---

[1]) Nicht das rohe Anhydrid, welches man durch Zersetzen des Chlorids C_4Cl_6O mit Schwefelsäure erhält. Diesem haftet immer etwas von dem unzersetzten Chlorid an, und man findet dann den Chlorgehalt des Aethers zu hoch, den Kohlenstoffgehalt zu niedrig; so wurden z. B. gefunden 32,9 % C, 2,73 % H und 34,4 % Cl.

Aether aus, der, über Chlorcalcium getrocknet, bei 225° siedet.

Analyse:

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,3021 Grm. CO_2 und 0,0616 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2Cl_2\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.	Gefunden.
C	= 33,95 %	33,83
H	= 2,81 „	2,81

Der Aether zersetzt sich unter Erwärmung mit alkoholischem Kali zu einem in Alkohol fast unlöslichen, in Wasser leicht löslichen Kaliumsalz. Die durch Salzsäure frei gemachte und der Flüssigkeit durch Aether entzogene Säure erwies sich als obige Dichlormaleïnsäure (Schmelzpunkt des Anhydrides 119,5°).

Nach diesem chemischen Verhalten ist es unzweifelhaft, dass eine Dichlormaleïnsäure und das Anhydrid derselben vorliegen. Es wird somit die Ansicht über die Constitution des Anhydrids, welche ich bei Beschreibung desselben in einer vorläufigen Mittheilung ausgesprochen habe[1]), vollständig bestätigt.

Uebrigens möge nicht unerwähnt bleiben, dass kurz nach Veröffentlichung der citirten Mittheilung, Ciamician und P. Silber[2]) dieselbe Säure auf anderem Wege gefunden und beschrieben haben. Ihre Resultate stimmen mit den von mir gefundenen vollständig überein.

Wenn man aus der Bildung dieser Dichlormaleïnsäure einen Rückschluss auf die Constitution des Chlorides C_4Cl_6O zu machen sucht, so erscheint es naheliegend, dass das Chlorid die Kohlenstoffatome in gleicher Weise wie die Dichlormaleïnsäure mit Chlor und Sauerstoff gebunden enthält.

$$C_2Cl_2\left.\begin{matrix}C|O\\C|O\end{matrix}\right\}O \qquad C_2Cl_2\left.\begin{matrix}C|Cl_2\\C|O\end{matrix}\right\}Cl_2$$

Dichlormaleïnsäureanhydrid Chlorid

Das Chlorid wäre demnach als ein Dichlormaleïnsäureanhydrid aufzufassen, welches zwei Sauerstoffatome durch

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 191 (August).

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2396, ausgegeben am 22. October.

vier Chloratome ersetzt enthält. Es erhebt sich nun die Frage, welche Rolle spielt das noch übrige Sauerstoffatom in der Verbindung? Ist es mit einem At. Kohlenstoff verbunden, existirt demnach in der Verbindung das Radikal Carbonyl oder ist es das Anhydridsauerstoffatom?

Ehe jedoch Versuche, welche diese Frage lösen sollten, unternommen wurden, musste eine andere eigenthümliche Beobachtung aufgeklärt werden. Nachdem nämlich das flüssige Chlorid längere Zeit bei etwa 10° gestanden hatte, setzte es einige grosse, tafelförmige Krystalle ab. Dieselben wurden herausgenommen und mit Alkohol gewaschen. Sie besassen einen angenehm kampherartigen Geruch und schmolzen bei 41°. Es musste auffallen, dass die Analysen des flüssigen Chlorides gut auf einen Körper von der Zusammensetzung C_4Cl_6O stimmten, obgleich der feste Körper, wie sich herausstellte, immer in dem flüssigen Chlorid gelöst zugegen war.

Die Darstellung und Untersuchung dieses festen Körpers gelang auf folgende Weise. Bei einem Versuche, welcher bezweckte, durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das flüssige Chlorid bei 250° das letzte Sauerstoffatom durch zwei Chloratome zu ersetzen, zeigte sich, dass das in Wasser unlösliche Oel bei der Destillation mit Wasserdampf schon im Kühlrohr zu grossen, weissen Krystallblättern erstarrte, das Gesammtdestillat wurde zunächst geschmolzen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Erkalten krystallisirten schöne Blätter aus. Durch Absaugen von dem flüssigen Chlorid möglichst befreit, wurden dieselben aus 90% Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besitzen sie einen angenehm kampherartigen Geruch, sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schmelzen bei 41° und sublimiren im geschmolzenen Zustande schon bei niederer Temperatur ausserordentlich leicht. Der Siedepunkt liegt bei 209°.

Analyse:

I. 0,3584 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2292 Grm. CO_2 und 0,0094 Grm. H_2O.

II. 0,1436 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4360 Grm. AgCl und 0,0105 Grm. Ag.

	Berechnet für C_4Cl_6O.		Gefunden. I.	II.
C_4	= 48 =	17,33 %	17,44	—
Cl_6	= 213 =	76,88 „	—	76,75
O	= 16 =	5,77 „	—	—
	277			

Die Analyse ergiebt, dass auch diesem Chlorid die Zusammensetzung C_4Cl_6O zukommt. Daraus, dass das flüssige Chlorid stets geringe Mengen von dem festen über 200° siedenden Körper enthält, erklärt sich die Wahrnehmung, dass der Siedepunkt des flüssigen Chlorides zwischen 194° und 214° schwanken kann, obgleich die Analysen auf ein reines Präparat deuten. Ehe daher mit dem flüssigen Chlorid weitere Reactionen angestellt wurden, musste die Natur des ihm isomeren festen untersucht werden.

Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. des Chlorids (Schmelzp. 41°) mit conc. Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt. Unter Entwicklung von Salzsäure verschwand es scheinbar. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallblätter ab, welche, in heisses Wasser eingetragen, sich vollständig lösten. Die aus dieser Lösung durch Eindampfen am Wasserbad erhaltene, stark hygroskopische Säure wurde längere Zeit mit bei 40° siedendem Petroleumäther gekocht, der Petroleumäther filtrirt, etwas eingedunstet und zur Krystallisation an einen kalten Ort gestellt. Es schiessen dann wasserklare, homogene, farrenkrautähnliche Blättchen an, welche über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und so zur Analyse verwandt wurden. Die Substanz schmilzt bei 119,5° und sublimirt leicht, das Sublimat zeigt denselben Schmelzpunkt. Der Geruch reizt zu Thränen.

Analyse:

I. 0,1921 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2006 Grm. CO_2 und 0,0102 Grm. H_2O.

II. 0,1811 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,3019 Grm. AgCl und 0,0101 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_4Cl_2O_3$.		Gefunden. I.	II.
C_4	= 48 =	28,74 %	28,5	—
Cl_2	= 71 =	42,52 „	—	42,78
O_3	= 48 =	28,74 „	—	—
	167			

Man darf demnach annehmen, dass diese Verbindung Dichlormaleïnsäureanhydrid ist, da sie in ihrem gesammten Verhalten mit dem Dichlormaleïnsäureanhydrid aus dem flüssigen Chlorid übereinstimmt.

Daraus ist zu folgern, dass in dem festen Chlorid die Kohlenstoffatome und zwei Chloratome in gleicher Weise mit einander verbunden sind, wie in dem flüssigen Chlorid:

$$C_2Cl_2\begin{matrix}C|O\\C|O\end{matrix}\Big\}O \qquad C_2Cl_2\begin{matrix}C|Cl_2\\C|Cl_2\end{matrix}\Big\}O.$$

Dichlormaleïnsäureanhydrid — Chlorid

Zunächst aber galt es nachzuweisen, ob beide Chloride den Fall einer wahren Isomerie oder einer Polymerie repräsentiren. Zu diesem Zwecke führte ich einige

Dampfdichtebestimmungen

nach der Victor Meyer'schen Methode aus. Da beide Chloride erst gegen 200° sieden, so wurde als Heizsubstanz der Dampf von Diphenylamin benutzt.

I. 0,1200 Grm. des Chlorids (Schmelzp. 41°) gaben bei 21° und 764 Mm. Bar. 11,6 Ccm.

II. 0,1029 Grm. des Chlorids (Schmelzp. 41°) gaben bei 20° und 763 Mm. Bar. 10,0 Ccm.

III. 0,1452 Grm. des flüssigen Chlorids gaben bei 22° und 761 Mm. Bar. 15,2 Ccm.

	Berechnet für C_4Cl_2O.	Gefunden. I.	II.	III.
Spec. Gew.:	9,59	8,78	8,71	8,18
Entspr. Mol. Gew.:	277	255	252	236

Die Dampfdichten wurden zu niedrig gefunden, weil die Gase, besonders das des flüssigen Chlorides, einer Dissociation unterliegen; bei einer Bestimmung wurde der Dampf so lange erhitzt, bis keine Gasblasen mehr austraten, die Dampf-

dichte wurde dann gleich 4,49 gefunden, als ungefähr $^1/_2$ mal so gross, als die wahre Dampfdichte.

Jedenfalls beweisen die, wenn auch nur annähernden Werthe zur Genüge, dass wir es hier mit dem Fall einer wahren Isomerie und nicht mit einer Polymerie zu thun haben, denn eines der Chloride[1]) müsste sonst die doppelte oder dreifache Dampfdichte besitzen, als die für die Formel C_4Cl_6O berechnete ist.

Wenn man nun nicht annehmen will, dass durch das Zersetzen mit conc. Schwefelsäure bei einem der Chloride eine intramoleculare Umlagerung stattgefunden hat, so bleibt blos die Annahme übrig, dass der Grund der Isomerie in der verschiedenen Function des Sauerstoffatomes zu suchen ist. Um dieser Frage näher zu treten, wurde die Einwirkung von Wasser, Natronlauge, nascirendem Wasserstoff, Ammoniak und primären Aminen auf beide Chloride, namentlich aber auf das verhältnissmässig leichter zugängliche flüssige Chlorid untersucht.

1. Einwirkung von Wasser und Natronlauge.

Wie schon früher gezeigt wurde, sind beide Chloride gegen Wasser sehr beständig; sie lassen sich mit Wasserdampf destilliren. Erhitzt man das flüssige Chlorid mit Wasser auf 130°, so zersetzt es sich etwas. Die Lösung giebt nachher mit salpetersaurem Silber die Chlorreaction und mit Aether lässt sich Dichlormaleïnsäure ausziehen; die Hauptmenge der Verbindung jedoch bleibt unverändert. Man kann dieselbe sogar einige Zeit mit wässriger Natronlauge kochen, ohne dass erhebliche Mengen von dichlormaleïnsaurem Natron gebildet werden; erst nachdem das Chlorid monatelang mit Natronlauge in Berührung gestanden hat, hat es partielle Zersetzung erlitten.

Mit alkoholischer Natronlauge zersetzt es sich unter lebhafter Erwärmung unter Bildung von dichlormaleïnsaurem Natron. Man darf daher das flüssige Chlorid wohl kaum als eine Dichlormaleïnsäure auffassen, in welcher ein Carboxyl

[1]) Die sich ja beide vollständig unzersetzt destilliren lassen.

durch das Radical der Trichloride (CCl_3), das andere durch das Radical der wahren Säurechloride (COCl) ersetzt ist; jedenfalls sollte man dann erwarten, dass wenn überhaupt Zersetzung eintritt, nicht sofort Dichlormaleïnsäure gebildet wird, sondern zunächst ein Abkömmling der Dichlormaleïnsäure entsteht, und zwar eine einbasische Säure, welche das Radical Trichlormethyl $\left(C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_3\\COOH\end{matrix}\right)$ enthält: Perchlormethacrylsäure.

Das feste Chlorid scheint sich auch unter Druck mit Wasser kaum zu zersetzen, ebenso ist es gegen wässrige Natronlauge sehr beständig.

2. Reductionsversuche.

Reductionen mit Natriumamalgam in Eisessiglösung ergaben nichts, diejenigen mit Natriumamalgam in 90 % Alkohol und mit Zinkstaub in Eisessiglösung dasselbe Resultat. Lässt man auf 30 Grm. des flüssigen Chlorides 200 Grm. $3\,^1/_2$proc. Natriumamalgam einwirken und trägt die Flüssigkeit nachher in Wasser ein, so sinkt ein Oel zu Boden, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und direct destillirt, den Siedepunct 185°—230° zeigt. Da es einen an Aether erinnernden Geruch besitzt (ein Aether könnte nach der Gleichung

$$C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}Cl_2 + 3\,C_2H_5OH = C_2Cl_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 3\,HCl + C_2H_5Cl$$

entstanden sein), so wurde es mit Salzsäure auf 140° erhitzt, um die Säure frei zu machen. Bei diesem Process konnte jedoch, ebenso wie beim Kochen mit Natronlauge, keine Einwirkung beobachtet werden. Siedepunkt, Geruch etc. bleiben dieselben. Lässt man das Oel längere Zeit mit einigen Tropfen Wasser in Berührung, so verschwinden dieselben allmählich, unter beständiger Ausgabe von Salzsäure setzen sich in der Flüssigkeit Krystalle ab, welche, mit Alkohol gewaschen, sich durch ihren Schmelzpunkt (119,5°), den Geruch, die Fähigkeit leicht zu sublimiren und mit Wasser Dichlormaleïnsäure zu bilden, als das Anhydrid derselben erweisen.

Das zum Auställen des beschriebenen Oeles angewandte

Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol filtrirt und eingedunstet. Es hinterbleiben Krystalle, die, aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, bei 180° schmelzen. Sie sind nicht chlorhaltig, reagiren in wässriger Lösung stark sauer und entwickeln beim starken Erhitzen einen an verbrennenden Zucker erinnernden Geruch; Eigenschaften, welche es unzweifelhaft machen, dass der Körper Bernsteinsäure ist. Verbindungen von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ oder $C_2H_4\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$, welche also an Stelle von Chlor Wasserstoff enthalten, konnte ich nicht isoliren; das durch die Reduction entstehende Oel reagirt u. a. nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Es scheint vielmehr, als ob durch die partielle Herausnahme von Chlor der Zusammenhalt der Verbindung gelockert wird und durch Wechselwirkung mit Wasser sich sofort Dichlormaleïnsäureanhydrid bildet, sich also vielleicht ein Process nach der Gleichung: $C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right\}Cl_2 + 2H_2O = C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + 4HCl$ vollzieht. Als Grund für diese Annahme möge die Abscheidung des Dichlormaleïnsäureanhydrides aus dem der Reduction unterworfenen Oele mit wenig Wasser gelten. Bei weitergehender Reduction wird das Dichlormaleïnsäureanhydrid in Bernsteinsäure umgewandelt.

In gleicher Weise wurden Reductionen mit geringen Mengen des schwer zu beschaffenden festen Chlorides angestellt, welche jedoch einen Schluss auf die Constitution desselben nicht erlaubten.

Da nun nach Petri[1]) Monobrommaleïnsäure wie Monobromfumarsäure bei vorsichtiger Reduction beide Fumarsäure geben und da ferner den Chloriden analoge Körper, welche an Stelle von Chlor Wasserstoff enthalten (z. B. $C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$)

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 65.

nicht beständig zu sein scheinen, so durfte kaum erwartet werden, durch Reduction einen Einblick in die Constitution der beiden Chloride zu erhalten, es wurden daher diese Versuche verlassen.

3. Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride C_4Cl_6O.

Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung wirkt auf das flüssige Chlorid unter lebhafter Erwärmung ausserordentlich energisch ein. Um diese heftige Reaction, durch welche stets Bräunung, sogar kohlige Massen auftraten, zu mildern, wurde das Chlorid in absolutem Alkohol gelöst und unter fortwährender Abkühlung ein langsamer Strom von Ammoniak eingeleitet, wobei sich grosse Mengen von Chlorammonium abschieden. Nach einiger Zeit, nachdem die Hauptreaction offenbar vorüber war, wurde der Process unterbrochen, und die Flüssigkeit in Wasser eingetragen. Dabei fiel ein Oel zu Boden, das zwischen 210° und 240° siedet und mit conc. Schwefelsäure erhitzt, Dichlormaleïnsäureanhydrid liefert. Dasselbe enthält keinen Stickstoff. Es lässt sich mit Wasserdämpfen unverändert destilliren, erstarrt in Kältemischung gestellt, schmilzt aber nachher bei Zimmertemperatur wieder vollständig. Da dieser Körper keinen Anhalt über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak aut das flüssige Chlorid darbot, so wurde er auf's Neue in Alkohol gelöst und in die Lösung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Chlorammonium scheidet sich nicht mehr ab, auch erwärmt sich die Flüssigkeit kaum noch, wohl aber röthet sie sich mit der Zeit. Das mit Wasser gefällte Oel zeigt dieselben Eigenschaften wie vorher. Man kann daher aus diesem Verhalten schliessen, dass Ammoniak in der Kälte nur noch sehr langsam auf das Oel einwirkt. Um über die Zusammensetzung dieses stickstofffreien Körpers Aufschluss zu erhalten, wurden zwei Verbrennungen gemacht. Dieselben ergaben 22,34 % C. u. 0,71 % H. und 21,97 % C. u. 0,70 % H. Da jedoch diese Resultate irgend welche Anhaltspunkte nicht boten, so wurde das Oel mit alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt. Nach Beendigung dieses Processes zeigten

sich starke, kohlige Abscheidungen, aus denen nichts isolirt werden konnte. Das Filtrat lässt, mit Wasser behandelt[1]), ein krystallisirendes Oel fallen. Die Krystalle zeigten, aus 90 proc. Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 41°, waren frei von Stickstoff und enthielten viel Chlor. Eine Verbrennung dieses Körpers ergab die Abwesenheit von Wasserstoff und 16,6 % Kohlenstoff. Der Körper ist daher wohl als das feste Chlorid anzusprechen, dasselbe enthält 17,3 % C.

Nach diesen Versuchen ist es wahrscheinlich, dass in dem flüssigen Chlorid einige Chloratome ausserordentlich reactionsfähig sind, während andere, vielleicht die des Dichloracetylens (C_2Cl_2), erst beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr für den doppelten Austausch zugänglich sind, dass aber unter dieser Bedingung die Verbindung sich tief eingreifend zersetzt, wenigstens sprechen die kohligen Abscheidungen für letztere Annahme.

Auffallen aber musste es, dass beim Zersetzen des flüssigen Chlorids mit Ammoniak ein Körper zurückbleibt, welcher nach dem oben beschriebenen Verhalten wohl mit Sicherheit als das feste Chlorid angesprochen werden kann. Danach müssten sich beide Chloride gegen dasselbe Agens ausserordentlich verschieden verhalten.

Reines festes Chlorid (Schmelzp. 41°) wird von schwachem alkoholischem Ammoniak selbst beim Erhitzen im Rohr auf 130° (eine Bedingung, die im vorigen Versuche gegeben war, da die Hauptmenge des Ammoniaks zur Zersetzung des vom flüssigen Chloride stammenden Oeles verbraucht wurde) nur wenig angegriffen. Erhitzt man das Chlorid mit starkem alkoholischem Ammoniak auf 140°, so wird es unter Abscheidung von kohligen Massen vollständig zersetzt.

Das feste Chlorid ist daher gegen Ammoniak ziemlich beständig, bei eintretender Einwirkung jedoch zerfällt es vollständig.

---

[1]) Die zur Fällung des Oeles benutzten Waschwässer wurden jedesmal auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, sie hinterliessen Krystalle, die sich hauptsächlich als Chlorammonium erwiesen.

4. Einwirkung von primären Aminen auf die Chloride C_4Cl_6O.

Aethylamin wirkt auf eine alkoholische Lösung des flüssigen Chlorids unter Bräunung ein und schliesslich fällt mit Wasser ein krystallisirendes Oel aus. Die Krystalle wurden gewaschen und aus 90 proc. Alkohol umkrystallisirt, sie zeigten dann den Schmelzpunkt 41°. Sie waren stickstofffrei, eine Chlorbestimmung gab 77 % Cl (das feste Chlorid C_4Cl_6O enthält 76,88 % Cl).

Aethylamin scheint daher, ebenso wie Ammoniak, zersetzend auf das flüssige Chlorid zu wirken, während es das feste Chlorid nicht angreift.

Einwirkung von Anilin auf das flüssige Chlorid.

Löst man das flüssige Chlorid in 90 proc. Alkohol und setzt Anilin zu, so scheiden sich binnen Kurzem unter Erwärmung weisse, silberglänzende Blättchen ab. Dieselben wurden von der anhaftenden Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, mehrere Male mit Wasser, in dem sie unlöslich sind, gewaschen, um das salzsaure Anilin vollständig zu entfernen. Darauf wurde der in Nadeln krystallisirende Körper mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunktsbestimmungen der verschiedenen Krystallisationen ergaben, dass der Körper anfänglich bei 191° schmilzt, dass von da ab der Schmelzpunkt um einige Grade steigt, bis er bei 196° konstant wird. Die Substanz sieht rein weiss aus, wird jedoch beim längeren Liegen gelb, ebenso färbt sich die absolut alkoholische Lösung der rein weissen Substanz immer gelblich. Der Körper ist chlor- und stickstoffhaltig. Obgleich er sich äusserlich als einheitliche Substanz repräsentirt, so ergaben doch die Analysen, dass er sich in Lösung partiell zersetzt (wofür allerdings die Gelbfärbung spricht), denn verschiedene Krystallisationen, welche alle den Schmelzpunkt 196° hatten, ergaben folgende Daten:

I. 56,6 % C	3,5 % H	VI. Cl = 23,03 %	
II. 56,6 „ C	3,55 „ H	VII. Cl = 23,2 „	
III. 57,32 „ C	3,59 „ H	VIII. N = 8,51 „	
IV. 57,8 „ C	3,44 „ H		
V. 58,2 „ C	3,45 „ H		

Ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_2Cl_2\begin{matrix}CNC_6H_5\\ C\quad O\end{matrix}\Big\rangle NC_6H_5$$

enthält 60,56 % C, 3,15 % H, 8,83 % N und 22,4 % Cl. Besser passen die analytischen Resultate auf eine Anilidsäure, entstanden durch Aufnahme von Wasser, nämlich auf eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_2Cl_2\begin{matrix}C(NC_6H_5)NHC_6H_5,\\ COOH\end{matrix}$$

dieselbe enthält 57,3 % C, 3,58 % H, 8,35 % N und 21,2 % Cl.

Der Körper löst sich nicht in wässerigen Alkalien, wohl aber mit ausserordentlicher Leichtigkeit in alkoholischem Kali, aus welcher Lösung er beim Versetzten mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Lässt man die Lösung über Nacht stehen, so fällt nachher nichts mehr aus, und es hat sich Anilin gebildet. Dies Verhalten spricht wohl kaum dafür, dass wir es hier mit einer Anilidsäure zu thun haben. Mit alkoholischem Ammoniak auf 120° erhitzt, löst der Körper sich vollständig, ohne sich nach dem Erkalten wieder abzuscheiden, dampft man die Flüssigkeit ein, so findet man, dass Anilin gebildet worden ist. Mit concentrirter wässriger Salzsäure auf 120° erhitzt, löst er sich ebenfalls; die Lösung enthält salzsaures Anilin. Mittelst Aether lässt sich eine Säure ausziehen, deren Sublimat bei 119,5° schmilzt. Man darf daher wohl annehmen, dass der Körper ein Abkömmling der Dichlormaleïnsäure ist.

Da Anilin selbst bei Siedhitze auf das feste Chlorid nicht einwirkt, so ist auch die Vermuthung ausgeschlossen, dass ein Produkt der Reaktion von Anilin auf das dem flüssigen Chlorid stets beigemengte feste Chlorid die Ursache der abweichenden analytischen Resultate sein kann.

Hieran anschliessend wurde zu der Untersuchung der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenylsuccinimid geschritten. Es lag die Vermuthung nahe, dass es durch diese Reaktion gelingen werde, Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\ CO\end{matrix}NC_6H_5$ und $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\ CCl_2\end{matrix}NC_6H_5$ also

chlorirte Abkömmlinge des Dichlormaleïnphenylimids darzustellen. Vielleicht ist es mit Hülfe dieser Körper möglich, einen Aufschluss über die Constitution des Produktes der Reaktion von Anilin auf das flüssige Chlorid und des flüssigen Chlorids selbst zu erhalten.

II. Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenylsuccinimid.

Phenylsuccinimid wurde nach den Angaben von Laurent und Gerhardt[1]) durch zehnminutenlanges Kochen von Bernsteinsäure mit Anilin dargestellt. Dabei entweicht Wasser, und es tritt die Reaction nach folgender Gleichung ein:

$$C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2C_6H_5 = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse. Dieselbe wurde zerkleinert und wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen. Nach dem Entfärben mit Thierkohle krystallisirt das Phenylsuccinimid aus der wässrigen Lösung in Spiessen rein aus, die, bei 100° getrocknet, bei 156° schmelzen. Dieselben wurden mit Fünffach-Chlorphosphor in Mengenverhältnissen, welche der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_2Cl_2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5 + 3PCl_3 + 4HCl$$

entsprechen, unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel am Rückflusskühler erhitzt. Unter bedeutender Entwicklung von Salzsäure verflüssigt sich die Masse; beim Erkalten scheidet sich kein Fünffach-Chlorphosphor ab. Darauf wird bis 130° abdestillirt. Die Flüssigkeit beginnt unter 100° zu sieden, das Destillat erwies sich als Dreifach-Chlorphosphor. Das über 130° Siedende scheidet, in kaltes Wasser eingetragen, einen gelben, offenbar viel Harz enthaltenden Körper ab, welcher mit Alkohol mehrere Male ausgekocht wurde (bisweilen löst sich alles in Alkohol auf). Aus dem heissen Alkohol scheiden sich homogene, weisse, silberglänzende Blättchen ab, welche aus Alkohol

[1]) Ann. chim. phys. [3] 24, 179.

mehrere Male umkrystallisirt bei 201° schmelzen und leicht sublimiren; das Sublimat schmilzt bei derselben Temperatur. Sie sind chlor- und stickstoffhaltig. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

Analyse:

I. 0,2344 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,2710 Grm. AgCl und 0,0069 Grm. Ag.

II. 0,3413 Grm. Substanz gaben bei 11° und 762,5 Mm. Bar. 17,2 Ccm. Stickstoff.

III. 0,2150 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0412 Grm. H_2O und 0,3932 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_2Cl_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5$.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{10} = 120	= 49,59 %		—	—	49,87
H_5 = 5	= 2,06 „		—	—	2,13
Cl_2 = 71	= 29,34 „		29,77	—	—
N = 14	= 5,78 „		—	6,02	—
O_2 = 32	= 13,22 „		—	—	—
242					

Die Analyse bestätigt, dass der Körper das Phenylimid der Dichlormaleïn- oder -fumarsäure ist. Da die Verbindung mit Salzsäure erhitzt salzsaures Anilin und eine Säure, deren Anhydrid bei 119,5° schmilzt, liefert, so darf man sie wohl als

Dichlormaleïnphenylimid

ansprechen. Dasselbe reagirt in alkoholischer Lösung neutral und löst sich schon in kalter, verdünnter, wässriger Natronlauge. Erwärmt man die Lösung zum Kochen, so entweicht Anilin.

Hieran anschliessend soll folgende Beobachtung erwähnt werden. Das Harz, dem mittelst Alkohol das Dichlormaleïnphenylimid entzogen wurde, enthielt bisweilen einen in Alkohol, Aether, Benzol etc. unlöslichen, amorphen Körper. Derselbe löst sich in wässriger Natronlauge leicht auf; beim Erwärmen entsteht zunächst ein Geruch, der dem der Carbylamine ähnelt, schliesslich riecht die Flüssigkeit nach Anilin. Setzt man Salzsäure zu der Lösung, so fällt derselbe amorphe Körper rein weiss wieder aus. Diese Operation des Lösens

und Fällens mit Natronlauge und Salzsäure wurde viermal wiederholt, bis die alkalische Lösung keinen Geruch nach Anilin mehr gab. Der resultirende Körper löst sich mit saurer Reaktion etwas in heissem Wasser, doch lässt er sich aus der Lösung nicht krystallisirt erhalten. Trocknet man ihn bei 90°, so bräunt er sich. Er ist chlor- und stickstoffhaltig, die Analyse gab folgende Zahlen: 43,19 % C, 2,64 % H, 23,73 % Cl. Aus der alkalischen Lösung lässt er sich durch Essigsäure nicht fällen. Aus einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung fällt mit Chlorbarium ein amorphes Salz, welches 24,03 % Ba enthält. Die anfängliche Vermuthung, dass der Körper die dem Dichlormaleïnphenylimid entsprechende Anilidsäure $C_2Cl_2\begin{matrix}CO\,NH\,C_6H_5\\CO\,OH\end{matrix}$ sein werde, bestätigt sich demnach nicht, denn diese würde 46,1 % C, 2,72 % H, 27,3 % Cl, ihr Bariumsalz 21,0 % Ba enthalten. Da aus dem Körper in keiner Weise krystallisirende Produkte erhalten werden konnten, so wurde von seiner weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Dichlormaleïnphenylimid wurde nun mit Fünffach-Chlorphosphor auf 250° erhitzt, nachher Alles in Benzol gelöst, durch Schütteln mit Eiswasser die Phosphorchloride entfernt, und das Benzol abgedampft. Dabei zeigte sich, dass sehr viel Harz gebildet worden war. Aus demselben lässt sich ein bei 209° schmelzender, in Blättchen krystallisirender Körper ausziehen, der Chlor und Stickstoff enthält. Die Analyse gab 46,75 % C, 1,81 % H und 39,38 % Cl; ein Dichlormaleïnphenylimid, in welchem ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt ist $\left(C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}NC_6H_5\right)$, enthält 40,4 % C, 1,7 % H und 47,8 % Cl. Der analysirte Körper ist daher vielleicht ein Gemenge von Verbindungen, welche die Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}NC_6H_5$ und $C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5$ besitzen.

Da jedoch bei der Darstellung dieses Gemenges schon die Hauptmenge des Dichlormaleïnphenylimides verharzte, so

musste es aufgegeben werden, auf diesem Wege einen Einblick in die Constitution der Chloride oder des Produktes der Reaktion von Anilin mit dem flüssigen Chlorid zu erlangen.

Betrachtungen über die Constitution der Chloride C_4Cl_6O.

Fasst man die Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung von conc. Schwefelsäure, Wasser, Natronlauge, nascirendem Wasserstoff, Ammoniak und primären Aminen auf beide Chloride zusammen, so zeigt sich:

1. Dass das flüssige Chlorid mit Sicherheit als ein Derivat der Maleïnsäure erkannt worden ist und dass es daher mit dem Namen Dichlormaleïntetrachlorid zu belegen ist.

2. Dass das feste Chlorid nach der Reaktion mit conc. Schwefelsäure ebenfalls als ein Dichlormaleïntetrachlorid angesprochen werden kann.

Ich möchte nun vorschlagen, beide Chloride als α-Dichlormaleïntetrachlorid (flüssig) und β-Dichlormaleïntetrachlorid (Schmelzp. 41°) zu unterscheiden.

Der Grund der Isomerie beider Verbindungen ist jedenfalls in der verschiedenen Funktion des Sauerstoffatomes zu suchen. Dass das feste Chlorid im Allgemeinen gegen diejenigen Agentien, welche das flüssige Chlorid leicht angreifen, sehr beständig ist, findet vielleicht Erklärung in der Annahme, dass die vier extraradikalen Chloratome direkt mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, dass man es daher als ein substituirtes Dichlormaleïnsäureanhydrid von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\Big\}O$ auffassen kann. Das flüssige Chlorid wäre dann ein substituirtes Dichlormaleïnsäureanhydrid von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\Big\}Cl_2$, welches an Stelle des bekanntlich reaktionsfähigen Anhydridsauerstoffatomes zwei reaktionsfähige Chloratome enthält, eine Annahme, mit der das chemische Verhalten des Chlorides am besten im Einklang steht. Die Beständigkeit des flüssigen Chlorides gegen Wasserdampf macht es unwahrscheinlich, dass das Sauer-

stoffatom in der den Säurechloriden eigenthümlichen Combination COCl mit Chlor und Kohlenstoff verbunden ist, man müsste denn die Annahme machen, dass durch Häufung von Chloratomen der Complex COCl anders fungirt, als in den wahren Säurechloriden. Als Bestätigung für die Annahme, dass das flüssige Chlorid ein den Anhydriden entsprechender Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\Big\}Cl_2$ sei, könnte man anführen, dass mittelst Wasser eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_3\\COOH\end{matrix}$ nicht erhalten werden kann, sondern dass sofort Dichlormaleïnsäure gebildet wird und dass ferner durch die Reaktion mit Anilin jedenfalls ein Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CNC_6H_5\\CO\end{matrix}NC_6H_5$ gebildet wird, nicht aber eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CNC_6H_5NHC_6H_5\\CO\,NHC_6H_5\end{matrix}$, welche muthmasslich entstehen würde, wenn das Chlorid den Charakter eines Säurechlorides $\left(C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_3\\CO\,Cl\end{matrix}\right)$ besässe. Das Produkt der Reaktion mit Anilin konnte, wie früher gezeigt wurde, leider nicht scharf erkannt werden, ich führe diese Verbindung hier an, um zugleich auf die Resultate v. Gerichtens zu verweisen, welcher aus den anlogen Chloriden der Phtalsäure[1]) nur Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{matrix}CNC_6H_5\\CO\end{matrix}\Big\}NC_6H_5$ erhielt.

In beiden Chloriden ist jedenfalls der Atomkomplex $C_2Cl_2\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$ enthalten. Wird derselbe durch Agentien angegriffen (alkoholisches Ammoniak unter Druck), so zerfällt die Verbindung unter Abscheidung von kohligen Massen.

An dieser Stelle möge auch noch erwähnt werden, dass Versuche über Einwirkung von Chlor und Brom namentlich auf das flüssige Chlorid angestellt wurden, in der Hoffnung,

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 420.

Derivate der Bernsteinsäure zu erhalten, es zeigte sich jedoch, dass Chlor weder auf das kalte noch das siedende Chlorid einwirkt. Brom wirkt beim Erhitzen auf 130° im Rohr auch nicht ein, es lässt sich nachher durch Erhitzen im Wasserbad wieder vollständig austreiben.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich neben seinen sonstigen Eigenschaften das flüssige Chlorid am schärfsten von dem isomeren Perchlorvinyläther $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\C_2Cl_3\end{matrix}\right\}O$.

III. Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Chloride C_4Cl_6O bei 270°.

Schon früher war gezeigt worden, dass durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor das flüssige Chlorid sich hauptsächlich in das stabilere feste umwandelt. Lässt man diese Einwirkung 24 Stunden bei 240° oder sechs Stunden bei 270° vor sich gehen, so findet man nachher neben dem festen Chlorid viel Hexachloräthan:

$$C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\right\}O + 3PCl_5 = 2C_2Cl_6 + 2PCl_3 + PCl_3O.$$

Dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vom festen Chlorid (Schmelzp. 41°) getrennt. Es schmilzt bei 183°, sublimirt äusserst leicht und besitzt einen angenehm kampherartigen Geruch. Eine Chlorbestimmung bestätigte die Annahme, dass die Verbindung Hexachloräthan ist.

0,1138 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,4021 Grm. AgCl und 0,0091 Grm. Ag.

Berechnet für C_2Cl_6.	Gefunden.
Cl = 89,88 %	90,03 %

Auch wenn dem Gemisch der Chloride neben Fünffach-Chlorphosphor etwas Aluminiumchlorid zugesetzt worden war, entstanden dieselben Körper. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2Cl_2\begin{matrix}CCl_3\\CCl_3\end{matrix}$ also ein Hexachlorid der Dichlormaleïnsäure, welches den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechen würde, scheint nicht zu existiren, sondern

im Entstehungszustande sofort, unter Addition von vier Chloratomen, in zwei Moleküle Hexachloräthan zu zerfallen. Weitere Untersuchungen wurden daher in dieser Richtung nicht angestellt.

Hieran anschliessend soll noch folgende Beobachtung erwähnt werden. Bei der Destillation der rohen Chloride C_4Cl_6O (erhalten durch Zersetzen des beigemengten Phosphoroxychlorides mittelst Wasser) durch Wasserdampf bleibt in der Retorte bisweilen ein Oel zurück, welches sich in Wasser nicht unerheblich löst und beim Schütteln aus dieser Lösung wieder milchig abgeschieden wird. Die Gesammtmenge dieses öligen Rückstandes wurde mittelst Scheidetrichter abgetrennt und direkt der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit beginnt bei 105° zu sieden, bis 110° geht die Hälfte derselben über, das Destillat ist Wasser. Die zweite Hälfte siedet zwischen 190° und 260°. Unterwirft man dieselbe einer fraktionirten Destillation, so ergiebt sich, dass sie ein Gemenge zweier Körper ist. Die Hauptmenge, bis 220° übergehend, erstarrt krystallinisch, der Rest (Siedepunkt 220°—260°) jedoch nicht. Die Krystalle wurden aus Petroleumäther umkrystallisirt, sie erwiesen sich als Dichlormaleïnsäureanhydrid.

Das Oel besteht demnach zum grössten Theil aus Dichlormaleïnsäure nebst einer geringen Menge eines bei 240° bis 260° siedenden Oeles, welches ich nicht näher habe untersuchen können. Die Gegenwart der Dichlormaleïnsäure erklärt sich leicht auf folgende Weise: Ist Succinylchlorid mit etwas zu wenig Fünffach-Chlorphosphor eingeschlossen worden, so dass die Chlorirung nicht ausschliesslich bis zur Bildung der Dichlormaleïntetrachloride gehen kann, so wird neben diesen Körpern auch das chlorärmere Dichlormaleïnchlorid gebildet werden, welches durch Behandeln mit Wasser Dichlormaleïnsäure liefert. Schliesst man Succinylchlorid mit genügenden Mengen von Fünffach-Chlorphosphor ein und erwärmt genügend lang, so lässt sich nachher mit Wasserdampf Alles übertreiben. Die geringen Mengen des zwischen 240° und 260° siedenden Oeles bewirken jedenfalls, dass sich die Dichlormaleïnsäure aus der wässrigen Lösung

milchig abscheidet. In der Gegenwart der leicht löslichen Dichlormaleïnsäure aber ist der Grund zu suchen, weshalb sich das Oel in Wasser löst. Bei der Destillation zerfällt die Dichlormaleïnsäure, wie zu erwarten war, in Wasser und ihr Anhydrid.

IV. Einwirkung von Chlor auf Succinylchlorid.

Die Darstellung der Dichlormaleïntetrachloride war insofern äusserst misslich, als die meisten Röhren, in denen 1 Mol. Succinylchlorid mit 4 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt wurden, in Folge massenhafter Abspaltung von Salzsäure, explodirten. Da nun beobachtet worden war, dass diese Abspaltung schon bei niedriger Temperatur vor sich ging (etwa bei 170°), so wurde der Versuch gemacht, ob nicht Chlorgas, durch siedendes Succinylchlorid geleitet, die Wasserstoffatome aus dem Radikal Aethylen herauszunehmen im Stande sei, und ob sich nicht zwei Chloratome, wie dies ja auch bei der chlorirenden Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors der Fall war, an die Stelle der Wasserstoffatome setzen.

Chlor wurde in langsamem Strome durch Succinylchlorid geleitet, wodurch in der That Salzsäure abgespalten wurde. Dieser Process wurde so lange fortgesetzt, bis das Chlorgas nur noch in geringem Maasse in Reaktion trat. Nach Beendigung dieser Operation sieht die Flüssigkeit gelb aus und siedet unter Bräunung zwischen 130° und 190°. Ein kleiner Theil derselben wurde in Wasser eingetragen. Die Chloride verschwanden unter Hinterlassung einer weissen Krystallmasse, welche ihrerseits in heissem Wasser löslich war, sauer reagirte und aus der wässrigen Lösung in kleinen, chlorfreien Prismen krystallisirte. Die Gegenwart dieses Körpers machte von vorn herein die Annahme wahrscheinlich, dass das Succinylchlorid nicht vollständig in Dichlormaleïnsäurechlorid umgewandelt worden war.

In die am Rückflusskühler in einer Retorte befindlichen Chloride wurde tropfenweise Methylalkohol eingetragen. Unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure und bedeuten-

der Erwärmung fand eine Einwirkung statt, schliesslich wurde nach Zusatz eines Ueberschusses von Methylalkohol eine Stunde lang gekocht. Aus dieser Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten prachtvolle, weisse Spiesse ab, welche durch Absaugen abgesondert und aus 90proc. Alkohol mehrere Male umkrystallisirt wurden. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigen sie den Schmelzpunkt 102°, sind chlorfrei und sublimiren beim Erwärmen, namentlich aber im geschmolzenen Zustand, ausserordentlich leicht.

Analyse:

0,1774 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0910 Grm. H_2O und 0,3256 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_2H_2\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.	Gefunden.
C_6	= 72 = 50,00 %	50,00
H_8	= 8 = 5,55 „	5,69
O_4	= 64 = 44,44 „	—

Die Analyse deutet, darauf, dass die Verbindung

Fumarsäuremethyläther

ist. Die oben beschriebenen Eigenschaften stimmen vollständig mit denen des von Anschütz[1]) aus fumarsaurem Silber und Jodmethyl dargestellten Aethers überein. Erhitzt man den Aether mit Natronlauge, so löst er sich auf. Säuert man die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure an, so fällt ein Körper aus, der aus heissem Wasser in Prismen krystallisirt und der sich durch sein gesammtes Verhalten (er sublimirt bei etwa 200° ohne vorher zu schmelzen) unzweifelhaft als Fumarsäure erweist.

Bei dem hohen Preise der Fumarsäure dürfte es sich vielleicht empfehlen, kleine Mengen derselben auf diesem Wege darzustellen; die Bedingungen, unter denen die günstigste Ausbeute erzielt wird, sollen noch näher untersucht werden. Jedenfalls aber ist der fumarsaure Methyläther im Bedarfsfalle auf die beschriebne Weise leicht und vollständig rein zu beschaffen.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2282.

Die ursprüngliche Flüssigkeit, woraus dieser Methyläther auskrystallisirt war, wurde in Wasser eingetragen. Dabei fiel ein Oel zu Boden, welches mittelst Scheidetrichter abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der Destillation ging zuerst in geringer Menge ein krystallinischer Körper über, der sich als fumarsaurer Methyläther erwies. Die Flüssigkeit destillirte zwischen 218° bis 225° vollständig über. Nach mehrmaliger Rectifikation hatte sie den Siedepunkt 223°—225°. Sie ist chlorhaltig.

Analyse:

I. 0,1889 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,0676 Grm. H_2O und 0,2664 Grm. CO_2.

II. 0,1448 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1325 Grm. AgCl und 0,0067 Grm. Ag.

Gefunden.

I. C = 38,47 % II. Cl = 24,16 %
H = 3,97 „

Der Entstehung nach kann der Aether entweder Monochlorbernsteinsäure-, Monochlormaleïn- oder -fumarsäure- oder Dichlormaleïn- oder -fumarsäuremethyläther sein. Es enthalten:

	$C_2H_3Cl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.	$C_2HCl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.	$C_2Cl_2\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.
C =	39,9	40,33	33,95 %
H =	4,98	3,92	2,81 „
Cl =	19,66	19,94	33,4 „

Vorstehende Analysen, namentlich der gefundene Wasserstoffgehalt, machen es wahrscheinlich, dass der Aether (Sdp. 223°—225°) ein Monochlormaleïn- oder -fumarsäureäther ist, welcher etwas Dichlormaleïnsäureäther enthält. Durch die Gegenwart des letzteren würde sich der höhere Chlor- und der niedere Kohlenstoffgehalt erklären, zumal der Dichlormaleïnsäureäther wegen des fast gleichen Siedepunktes (225°) durch Destillation nicht entfernt werden kann.

Der Aether (Sdp. 223°—225°) wurde mit Salzsäure auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in der Röhre Krystallwarzen abgeschieden. Da jedoch beim Oeffnen der Röhre neben Chlormethyl in Folge secundärer Einwirkung

viel Kohlensäure entwich, so wurden die Krystalle einstweilen nicht weiter untersucht, das Sublimat derselben schmilzt bei 178°—183°. Aus der Flüssigkeit lässt sich neben einer Säure, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, mittelst Aether etwas Dichlormaleïnsäure ausziehen, welche am Geruch und dem Smp. des Anhydrides (119,5°) erkannt wurde.

Somit ist die Annahme erwiesen, dass dem Aether (Sdp. 223°—225°) etwas Dichlormaleïnsäureäther beigemischt ist. Da nun der Aether (Sdp. 223°—225°) einen dem sicher erkannten Dichlormaleïnsäureäther äusserst nahen Siedepunkt besitzt, so ist die Annahme wahrscheinlich, dass er im Wesentlichen Monochlorfumarsäureäther ist.

Perkin und Duppa erhielten bei ihren Studien über Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure[1]) aus der dabei entstehenden Säure einen Aethyläther, der den Siedepunkt 243°—245° besass; die Säure selbst, die sie nicht analysirten, bezeichneten sie wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser als Monochlormaleïnsäure, eine Angabe, welche in fast sämmtliche Lehrbücher übergegangen ist.

Da nun zwischen Aethyl- und Methylverbindungen die Differenz der Siedepunkte meist 20° beträgt, so war es wahrscheinlich, dass der aus dieser Säure dargestellte Methyläther, mit dem aus Succinylchlorid durch Chlor und Methylalkohol dargestellten, identisch sein werde.

V. Einwirkung von 4 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Weinsäure.

50 Grm. Weinsäure wurden mit 275 Grm. Fünffach-Chlorphosphor am Rückflusskühler erhitzt; es soll dabei nach den Angaben von Perkin und Duppa Chlormaleïnchlorid entstehen. Jedenfalls bildet sich zunächst Dichlorbernsteinsäurechlorid

$$C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 4PCl_5 = C_2H_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 4PCl_3O + 4HCl,$$

welches unter Abspaltung von Salzsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 105 und 129, 373.

$$C_2H_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} - HCl = C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$$

in Monochlormaleïnchlorid übergeht. Der Fünffach-Chlorphosphor wurde bei diesem Process fast vollständig aufgebraucht. Nach Verjagung des Phosphoroxychlorids bis 130° wurde ein Theil der zurückbleibenden Flüssigkeit am Rückflusskühler mit Methylalkohol behandelt. Unter Entwicklung von Salzsäure gelangt derselbe zur Einwirkung. Beim Eintragen in Wasser lässt die Flüssigkeit ein Oel zu Boden sinken, welches mittelst Scheidetrichter abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach mehrmaliger Rectification siedet dasselbe unter geringer Abspaltung von Salzsäure bei 223°—225°.

Analyse:

0,2318 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1842 Grm. AgCl und 0,0087 Grm. Ag.

Gefunden.	Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.
Cl = 20,89 %	19,94 %

Erhitzt man diesen Aether mit Salzsäure auf 120°, so ist nachher starker Druck von Kohlensäure vorhanden, mit Aether lässt sich eine Säure ausziehen, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, deren Sublimat bei 181° schmilzt.

Diese Eigenschaften machen es wahrscheinlich, dass der beschriebene Aether mit dem flüssigen Aether (erhalten aus Succinylchlorid mit Chlor und Methylalkohol) identisch ist. In dem Chlorid $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ besitzen wir nun ein bequemes Material, welches die Säure $C_2HCl\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ ziemlich rein liefern muss, ohne dass sich secundäre Processe (Abspaltung von Kohlensäure) abspielen können.

Das Chlorid wird in Wasser eingetragen, in dem es sich vollständig löst. Nachher wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether filtrirt und eingedunstet. Dabei hinterbleibt eine

reine weisse Masse, die, wie schon erwähnt, nach Perkin und Duppa Monochlormaleïnsäure sein soll. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, kaum jedoch in Benzol und Petroleumäther. Dampft man die wässrige Lösung ein und trocknet nachher über Schwefelsäure, so zeigt die Säure den Schmelzpunct 178°—182°, die vorher geschmolzne Säure schmilzt bei etwa 186°, das Sublimat bei 191°. Erhitzt man die Säure mit Salzsäure auf 130°, so ist nachher Druck von Kohlensäure vorhanden.

Carius[1]) beschreibt eine Säure, die er neben anderen Produkten aus Benzol mittelst chloriger Säure erhielt und die er wegen der Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, wohl mit Recht als Monochlormaleïnsäure anspricht, dieselbe hat den Schmelzpunct 171°—172°. Es galt nun nachzuweisen, ob diese Säure mit der aus Weinsäure erhaltenen identisch oder isomer ist, da beide Säuren, wie Carius selbst angiebt, einander sehr ähnlich sind.

Die rohe Säure wurde zu diesem Zwecke in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit viel Benzol versetzt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft. Unter die Glocke der Luftpumpe gestellt, scheiden sich aus der Lösung kleine, harte Warzen von krystallinischer Structur ab. Sie sind nicht hygroskopisch, schmelzen bei 191° (also wie das Sublimat der rohen Säure), besitzen in der Kälte keinen Geruch, sublimiren ohne Abspaltung von Wasser und zeigen nach mehrmaliger Sublimation immer noch den Schmelzpunct 191°. Das Sublimat löst sich, wie die Säure, äusserst leicht in Wasser, beide sind daher wohl als identisch anzusehen.

Analyse:

I. 0,3095 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3606 Grm. CO_2 und 0,0600 Grm. H_2O.

II. 0,2124 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,1918 Grm. AgCl und 0,0079 Grm. Ag.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 142, 130 und 155, 217.

	Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$		Gefunden. I.	II.
C_4	= 48	= 31,89 %	31,78 %	—
H_3	= 3	= 1,99 „	2,15 „	—
Cl	= 35,5	= 23,59 „	—	23,56
O_4	= 64	= 42,53 „	—	—
	150,5			

Nach diesen Analysen haben wir es unzweifelhaft mit einer Monochlormaleïn- oder Fumarsäure zu thun. Aber schon die Eigenschaft, ohne Abspaltung von Wasser zu sublimiren, macht es höchst unwahrscheinlich, dass die Säure, wie Perkin und Duppa annahmen, eine Monochlormaleïnsäure ist, im Gegentheil, dies Verhalten spricht so recht eigentlich für ein Derivat der Fumarsäure. Die Carius'sche Säure, die, wie schon erwähnt, bei der Sublimation leicht unter Abspaltung von Wasser ein Anhydrid liefert, welches mit Wasser die Säure regenerirt, scheint demnach die wahre Monochlormaleïnsäure zu sein und unterscheidet sich durch diese Reaction wie durch den Schmelzpunkt wesentlich von der oben beschriebenen Säure, welche aus Weinsäure mittelst Fünffach-Chlorphosphor entsteht.

Die grosse Löslichkeit in Wasser ist kein genügender Grund, letztere Verbindung als Derivat der Maleïnsäure anzusprechen, ist doch die mit Sicherheit erkannte Monobromfumarsäure in Wasser auch äusserst leicht löslich.

Weitere Verschiedenheiten der Carius'schen Säure mit der in Rede stehenden ergeben sich bei einer genauen Untersuchung und Vergleichung der Salze.

Das saure Kaliumsalz.

Man löst die reine Säure in Wasser, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kalilauge, fügt dann den andern hinzu und dampft etwas ein. Beim Erkalten schiesst ein Salz in wasserklaren, prismatischen Krystallen an, welche mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst wurden. Das lufttrockne Salz verändert sein Gewicht beim Stehen unter dem Exsiccator

nicht, ebenso findet beim Trocknen auf 115° keine Gewichtsabnahme statt.

0,3633 Grm. der bei 115° getrockneten Suhstanz gaben, mit Schwefelsäure erhitzt und schwach geglüht, 0,1674 Grm. K_2SO_4.

Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOK\\COOH\end{matrix}$	Gefunden.
K = 20,73 %	20,68

Die Analyse ergiebt, dass das saure Kaliumsalz der obigen Säure ohne Wasser krystallisirt, während das saure Kaliumsalz der Carius'schen Säure 1 Mol. H_2O enthält.

Das Bariumsalz.

Die reine Säure wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser neutralisirt, die Flüssigkeit filtrirt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in wasserklaren Prismen aus, die zu grossen Warzen vereinigt sind. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Analyse:

I. 0,9835 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren, beim Trocknen auf 118° bis zum constanten Gewicht, 0,1560 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\}Ba + 3aq.$	Gefunden.
3aq = 15,90 %	15,86

II. 0,3887 Grm. des bei 118° getrockneten Salzes gaben 0,3157 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\}Ba$	Gefunden.
Ba = 47,98 %	47,76

Das neutrale Barytsalz hat daher eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_2HCl\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\}Ba+3aq$, ist in Wasser ziemlich löslich und verhält sich bezüglich des Wassergehaltes wie das Barytsalz der Fumarsäure (dasselbe kryst. auch mit 3aq). Die Carius'sche Säure dagegen liefert ein

Barytsalz, das 5 aq enthält und sich aus Wasser in schwer löslichen Krystallrinden abscheidet.

Das Silbersalz.

In der Lösung der reinen Säure bewirkt salpetersaures Silber einen weissen Niederschlag in geringer Menge, der sich in Salpetersäure löst. Wird darauf die Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt, so fällt das Silbersalz scheinbar amorph aus. Dasselbe ist ziemlich unbeständig und verträgt selbst gelindes Erhitzen im Luftbad nicht ohne partielle Zersetzung. Es bräunt sich in geringem Maasse und löst sich hernach nicht mehr vollständig in verdünnter Salpetersäure auf. Das zur Analyse benutzte Salz wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,3028 Grm. Substenz gaben, mit Salzsäure gefällt, 0,2264 Grm. AgCl und 0,0091 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$	Gefunden.
Ag =	59,27 %	59,14

Das Salz verpufft beim Erhitzen, doch lange nicht so heftig wie dichlormaleïnsaures Silber.

Der Methyläther.

Die reine Säure wurde in Methylalkohol gelöst, und in die Lösung Salzsäure geleitet. Der mit Wasser gefällte Aether wurde über Chlorcalicum getrocknet und destillirt, er siedet bei 224°.

Analyse:

0,3304 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1240 Grm. H_2O und 0,4833 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_2HCl\begin{matrix}COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$	Gefunden.
C =	40,33 %	39,86
H =	3,92 „	4,17

Nach allen diesen Versuchen ist es unzweifelhaft, dass

wir es hier mit einer der Carius'schen Säure isomeren Verbindung zu thun haben. Da die Säure ohne Abspaltung von Wasser sublimirt und die Salze (namentlich das Bariumsalz) denen der Fumarsäure analog sind, so ist sie mit Sicherheit als

Monochlorfumarsäure

anzusprechen.

Durch rasches Erhitzen der Monochlorfumarsäure auf hohe Temperatur destilliren neben unveränderter Säure und neben Wasser geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit über, welche mit Wasser behandelt, eine schwach hygroskopische Säure liefern. Jedenfalls ist, wie zu erwarten war, durch den Destillationsprocess das Anhydrid der Carius'schen Säure gebildet worden, welches mit Wasser in Monochlormaleïnsäure übergeht. Zur Untersuchung konnte ich dieselbe nicht völlig rein, namentlich nicht frei von Monochlorfumarsäure erhalten. — Erhitzt man das Monochlorfumarylchlorid mit Fünffach-Chlorphosphor auf 230°, so werden unter Abspaltung von Salzsäure beide Dichlormaleïntetrachloride, vorwiegend aber das β-Dichlormaleïntetrachlorid gebildet.

Da der Methyläther aus Succinylchlorid mit Chlor und Methylalkohol mit dem Monochlorfumarsäureäther (siehe S. 26 u. 28) identisch ist, so muss derselbe auch als Monochlorfumarsäuremethyläther angesprochen werden.

Jetzt galt es noch, aus dem Gemisch der Chloride $C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$, $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ und $C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ die Monochlorfumarsäure zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil der Chloride mit Wasser zersetzt, wodurch sich die Hauptmenge der Fumarsäure abscheidet. Die Flüssigkeit wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether filtrirt und eingedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse hinterlässt, mit wenig kaltem Alkohol behandelt, geringe Mengen von Fumarsäure. Die Lösung wurde mit viel Benzol versetzt und auf dem Wasserbad eingedunstet, bis die Flüssigkeit anfing, Krystalle abzusetzen. Dieselben bestanden im Wesentlichen aus Fumarsäure, die zuletzt sich abscheidenden Kry-

stalle wurden zur Entfernung der Dichlormaleïnsäure abgesaugt, dann wieder in etwas absolutem Alkohol gelöst und mit Benzol versetzt. Durch fractionirte Krystallisation gelingt es so, die Monochlorfumarsäure, als leichter löslichen Körper, von der Fumarsäure zu trennen und fast rein zu erhalten. Sie schmilzt bei 191°, sublimirt leicht, das Sublimat schmilzt ebenfalls bei 191°. Es ist somit nachgewiesen, dass das Chlorid $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$, wie es neben Fumarylchlorid und Dichlormaleïnchlorid aus Succinylchlorid durch Einleiten von Chlor entsteht, Monochlorfumarylchlorid ist.

Noch bleibt zu erwähnen, dass aus dem besprochenen Gemisch von Chloriden, welches mit Fünffach-Chlorphosphor nicht so viel Salzsäure abspaltet wie Succinylchlorid, die Dichlormaleïntetrachloride bequemer und ohne grössere Verluste dargestellt werden können, dass also die Hoffnung, welche in das Studium der Einwirkung von Chlor auf Succinylchlorid gesetzt wurde, sich vollständig erfüllt hat.

Fasst man nun die Resultate der schon früher bekannten und jetzt erweiterten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor resp. Chlor auf Succinylverbindungen der Reihe nach folgende Körper entstehen:

I. $C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + PCl_5 = C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + PCl_3O + 2\,HCl.$

$C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$ = Bernsteinsäureanhydrid.

II. $C_2H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_3O.$

$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Succinylchlorid.

III. $C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2\,HCl.$

$C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Fumarylchlorid.

IV. a. $C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + HCl.$

b. $C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 4PCl_5 = C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 4PCl_3O + 5HCl.$

$C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Monochlorfumarylchlorid.

V. a. $C_2HCl\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + Cl_2 = C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + HCl.$

b. $C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 3PCl_5 = C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 3PCl_3 + 4HCl.$

$C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}$ = Dichlormaleïnsäurechlorid.

VI. $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NC_6H_5 + 3PCl_3 + 4HCl.$

$C_2Cl_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NC_6H_5$ = Dichlormaleïnphenylimid.

VII. a. $C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_5 = C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right\}Cl_2 + PCl_3O.$

b. $C_2Cl_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + PCl_5 = C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\right\}O + PCl_3O.$

$C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\right\}Cl_2$ = α-Dichlormaleïntetrachlorid.

$C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\right\}O$ = β-Dichlormaleïntetrachlorid.

VIII. $C_2Cl_2\left.\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\right\}O + 3PCl_5 = 2C_2Cl_6 + PCl_3O + 2PCl_3.$

C_2Cl_6 = Hexachloräthan.

Nach diesen Versuchen erscheint es unmöglich, von einer zweibasischen Säure, der Dichlormaleïnsäure, ein den Trichloriden der einbasischen Säuren entsprechendes Hexachlorid darzustellen; wird das letzte Sauerstoffatom herausgenommen, so zerfällt die Verbindung unter Addition von vier Chloratomen in Hexachloräthan.

Durch weitere Studien an anderen zweibasischen Säuren ist festzustellen, ob sich dieselben bezüglich ihrer Reaction mit Fünffach-Chlorphosphor analog der Dichlormaleïnsäure verhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig begonnen un dim chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig vollendet.

Braunschweig, December 1884.

Ueber die Einwirkung der Halogene auf die Trimethylsulfinsalze;

von

L. Dobbin und **O. Masson.**

I. Einwirkung von Jod auf die Haloidsalze des Trimethylsulfins.

Schüttelt man trockenes Trimethylsulfinjodid mit einer ätherischen Jodlösung, so entsteht eine dicke schwarze Flüssigkeit, die stark nach Jod riecht. Sie löst sich leicht in Alkohol auf, bleibt aber, nach Verdampfen desselben unverändert zurück. Mit Wasser erwärmt, zersetzt sie sich langsam unter Abscheidung von Jod. Es gelang uns nicht, den Körper zur Analyse rein darzustellen; zweifellos gehört er aber zu der Reihe von sogenannten Superjodiden. Jörgensen[1]) erhielt eine ähnliche Triäthylsulfinverbindung, welche ein krystallinisches Doppelsalz mit Quecksilberjodid bildete.

Jodlösung wirkt auf das Trimethylsulfinbromid und -chlorid in ähnlicher Weise ein, nur liefern die Produkte nach dem Waschen mit Aether und Auflösen in Alkohol lange röthlich-schwarze Krystalle. Diese riechen nach Jod, und sind, selbst in trockener Luft, nicht beständig. Unter diesen Umständen haben wir gar nicht versucht, Analysen

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 338.

auszuführen; ihre Aehnlichkeit aber mit den weiter unten zu beschreibenden sehr beständigen Verbindungen führt zu dem Schlusse, dass sie aus dem Brom- respective Chlordijodid des Trimethylsulfins bestehen, also nach der Formel $(CH_3)_3 SBrJ_2$, resp. $(CH_3)_3 SClJ_2$ zusammengesetzt sind.

Eine ähnliche, und sehr wahrscheinlich mit dem letzteren identische Verbindung erhält man durch die Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinjodid.

II. Einwirkung von Brom auf das Jodid.

In einer Atmosphäre von Bromdampf färben sich die trockenen Krystalle des Trimethylsulfinjodids schnell rothbraun und zerfliessen nach und nach unter bedeutender Wärmeerzeugung zu einer dunklen Flüssigkeit. Wendet man flüssiges Brom an, so schmelzen die Krystalle gleich unter Zischen. Nach vollendeter Reaction lässt man die Flüssigkeit einige Zeit in einem Luftstrome stehen, wodurch überschüssiges Brom entfernt wird und eine roth-schwarze Masse resultirt. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether löst man die Masse in heissem Alkohol auf; und aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge glänzender orange-rother Krystalle ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen im luftleeren Raume noch einige Krystalle, die eine etwas dunklere Farbe besitzen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Durch die Analyse erhielten wir Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Bromadditionsproduktes des Trimethylsulfindibromjodids $(CH_3)_3 SJBr_2$ stimmten.

Den Schwefel bestimmten wir durch Verbrennung mit einer Mischung von fünf Gewichtstheilen kohlensaurem Kali und einem Theile Kaliumchlorat.

Die Halogene wurden nach Auflösen der Substanz in verdünnter schwefligsaurer Lösung als Silbersalze bestimmt, und zwar so, dass bei einem Versuche Silberbromid und -jodid zusammen gefällt wurden, und im zweiten Silberbromid allein nach der Entfernung von Jod durch schwefelsaures Kupferoxydul.

I. 0,2625 Grm. der Subst. gaben 0,0946 Grm. CO_2 u. 0,0623 Grm. H_2O.
II. 0,2564 „ „ „ „ 0,0944 „ „ „ 0,0605 „ „
III. 0,2329 „ „ „ „ 0,1421 „ $BaSO_4$.
IV. 0,2258 „ „ „ „ 0,2330 „ AgBr.
V. 0,1073 „ „ „ „ 0,1797 „ AgBr + AgJ.

Berechnet für $(CH_3)_3SJBr_2$.		Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	9,87	9,83	10,04	—	—	—
H_9	2,47	2,63	2,62	—	—	—
S	8,79	—	—	8,38	—	—
J	34,89	—	—	—	—	34,74
Br_2	43,96	—	—	—	43,90	—

Eigenschaften des Trimethylsulfindibromjodids.

Die orange-rothen Krystalle sind nicht zerfliesslich und an der Luft ganz beständig. Sie schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 94°—95°. Bei höherer Temperatur erhält man ein braunes Destillat und schliesslich bei etwa 180° Methylsulfid und Joddampf. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Beim langen Stehen erleidet die alkoholische Lösung langsame Zersetzung. In Berührung mit Wasser (sowohl kaltem als heissem) schmelzen die Krystalle zu einer beinahe schwarzen Flüssigkeit, die etwas Aehnlichkeit mit dem Superjodide besitzt. Durch anhaltendes Kochen lösen sich die schwarzen Tropfen unter Abscheidung von Jod vollständig auf.

Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung einen voluminösen gelblichen Niederschlag. Letzterer löst sich in heissem Wasser auf und setzt sich aus dieser Lösung in den goldgelben Würfeln und Octaëdern ab, die für das Platindoppelsalz von Trimethylsulfinchlorid charakteristisch sind. Platinbestimmungen bestätigten diese Annahme.

I. 0,2377 Grm. Substanz gaben 0,0824 Grm. Pt.
II. 0,2436 „ „ „ 0,0843 „ „

Berechnet für $2(CH_3)_3SCl, PtCl_4$.		Gefunden.	
		I.	II.
Pt	34,94	34,66	34,80

Die alkoholische Lösung des Dibromjodids mit frisch-

gefälltem Silberoxyd geschüttelt, verliert ziemlich schnell ihre Farbe unter Bildung von Silberhaloïden und nimmt eine stark alkalische Reaction an, was der Bildung von Trimethylsulfinhydrat zuzuschreiben ist. Beim Verdunsten scheiden sich Krystalle von Jodoform ab. Silbernitrat und Silbersulfat entfärben die Lösung auch, die Flüssigkeit reagirt dann stark sauer.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung alkoholische Kalilauge bis zur Entfärbung, so entsteht ein gelber Niederschlag von Jodoform, der durch Wasserzusatz vermehrt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Haloidsalze von Kalium und Trimethylsulfin. Die Einwirkung von wässriger Kalilauge ist ähnlich, jedoch entsteht kein Jodoform, sondern ein unbeständiges Zwischenprodukt, welches der Flüssigkeit eine opalisirende grüne Färbung ertheilt.

Durch Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit liefern die Krystalle einen unlöslichen schwarzen Körper, der, nach vorsichtigem Waschen und Trocknen, die Eigenschaften von Jodstickstoff zeigt, und beim Berühren mit grosser Heftigkeit explodirt. Das Filtrat enthält Haliodsalze von Ammonium und Trimethylsulfin.

Trockenes Ammoniakgas wirkt ganz anders. Bringt man die Krystalle in einen Strom trockenen Ammoniakgases, so färben sie sich gleich dunkelgrün, und bald darauf tiefschwarz. Endlich, nach etwa zwei Stunden, hat die Substanz eine apfelgrüne Farbe angenommen; es resultirt ein Additionsprodukt, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$(CH_3)_3 SJBr_2, 2 NH_3$$

ausgedrückt wird, und welches amorph, nicht explosiv, und nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig ist. In trockenem Luftstrome verliert es Ammoniak, anfangs sehr schnell, nach und nach langsamer, und wird wieder schwarz. Es schmilzt bei einer Temperatur von 75°—80°, verliert Ammoniak schnell, und hinterlässt das ursprüngliche Dibromjodid. Einfache Auflösung in Alkohol bewirkt eine ähnliche Zersetzung.

Man bestimmte die Zusammensetzung dieser sehr unbeständigen Verbindung wie folgt: Die in einem Porzellan-

schiffchen befindliche gewogene Menge gepulverten Dibromjodids wurde in einem Stöpselglas längere Zeit der Einwirkung eines trockenen Ammoniakstromes ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde das im Gläschen enthaltene Ammoniak durch Luft verdrängt, und die Gewichtszunahme bestimmt, bis das Gewicht constant blieb.

Auf diese Weise gaben 0,7172 Grm. des Dibromjodids 0.7841 Grm. der Ammoniakverbindung.

	Procent. Gewichtszunahme.
Berechnet für $(CH_3)_3SJBr_2, 2NH_3$	9,34
Gefunden	9,32

III. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinjodid.

Man bringt das trockene und gepulverte Trimethylsulfinjodid in einen Kolben und leitet einen Chlorstrom hindurch. Das Jodid schmilzt zuerst unter Wärmeentwicklung und bildet eine schwarze dickflüssige Masse, welche sich ziemlich schnell in einen trockenen gelben Körper verwandelt. Das Produkt ist Trimethylsulfindichlorjodid, $(CH_3)_3SJCl_2$. Es lässt sich leicht reinigen, auf dieselbe Weise wie das Dibromjodid und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in reichlicher Menge in kleinen gelben Krystallen ab, welche denen des Dibromjodids sehr ähneln: nur sind letztere orangeroth. Beim Verdunsten im luftleeren Raume liefert die Mutterlauge noch einige Krystalle von einer etwas dunkleren Farbe. Bei längerem stehen erleidet die alkoholische Lösung Zersetzung, und zwar bedeutend schneller als die Lösung des Dibromjodids.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1953 Grm. Substanz gaben 0,0931 Grm. CO_2 u. 0,0582 Grm. H_2O.
II. 0,1847 „ „ „ 0,0892 „ „ „ 0,0565 „ „
III. 0,2321 „ „ „ 0,1959 „ $BaSO_4$.

	Berechnet für $(CH_3)_3SJCl_2$.	Gefunden. I.	II.	III.
C_3	13,09	13,05	13,17	—
H_9	3,27	3,31	3,40	—
S	11,63	—	—	11,59
J	46,18	—	—	—
Cl_2	25,83	—	—	—

Eigenschaften. Die gelben Krystalle des Dichlorjodids sind an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Bei 103°—104° schmelzen sie unter theilweiser Zersetzung, bei höherer Temperatur liefern sie zunächst ein braunes Destillat, und oberhalb 170° Dämpfe von Jod und Methylsulfid. Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung einen gelblichen Niederschlag, der identisch ist mit dem aus der Lösung des Dibromjodids erhaltenen, was durch folgende Bestimmungen festgestellt ist:

I. 0,1176 Grm. Substanz gaben 0,0404 Grm. Pt.
II. 0,1621 „ „ „ 0,2458 „ AgCl.

	Berechnet für $[(CH_3)_3SCl]_2 . PtCl_4$.	Gefunden.
Pt	34,94	34,35
Cl	37,71	37,51

Silbersalze und Kalihydrat wirken auf das Dichlorjodid gerade so, wie auf das Dibromjodid, ein. Ammoniakflüssigkeit erzeugt Jodstickstoff. Mit trockenem Ammoniakgase liefert es eine Verbindung: $(CH_3)_3 SJCl_2, 2 NH_3$, während bei deren Bildung ganz ähnliche Farbenänderungen stattfinden wie beim Dibromjodid. Nur ist das Endprodukt etwas dunkler gefärbt, und, der Luft ausgesetzt, verliert es nicht nur Ammoniak, sondern zieht Feuchtigkeit an und wird schwarz und dickflüssig, was mit der entsprechenden Verbindung des Dibromjodids nicht der Fall ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde auf die vorher beschriebene Weise synthetisch bestimmt:

0,2738 Grm. des Dichlorjodid gaben 0,3067 Grm. der Ammoniakverbindung.

	Procent. Gewichtszunahme.
Berechnet für $(CH_3)_3 SJCl_2, 2 NH_3$	12,36
Gefunden	12,02

IV. Einwirkung von Chlorjod auf das Trimethylsulfinchlorid.

Wie man erwarten konnte, erhält man bei dieser Reaction Trimethylsulfindichlorjodid. Die beim Uebergiessen des trockenen Chlorids mit Chlorjod stattfindende Reaction gleicht genau der, welche man bemerkt, wenn man das Jodid mit

Brom behandelt. Unter Zischen und Wärmeerzeugung schmilzt das Salz zu einer schwarzen Masse. Durch Waschen mit Aether wird diese fest und nimmt eine gelbe Farbe an. Die durch Auflösen in Alkohol erhaltenen gelben Krystalle sind dem Aussehen und den Eigenschaften nach identisch mit denen des nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Dichlorjodids.

V. Einwirkung von Chlorjod auf Trimethylsulfinbromid.

Diese Reaction liefert eine Verbindung, welche nach dem Waschen mit Aether und der Krystallisation aus Alkohol der Farbe nach zwischen dem Dichlor- und dem Dibromjodid liegt, und ihnen sonst sehr ähnlich ist. Sie schmilzt bei 87° unter partieller Zersetzung, welche bei 180°—190° vollständig wird.

Verbrennungen gaben folgende Zahlen, welche mit der Zusammensetzung von Trimethylsulfinchlorbromjodid stimmen.

I. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1314 Grm. CO_2 u. 0,0832 Grm. H_2O.
II. 0,3228 „ „ „ 0,1378 „ „ „ 0,0894 „ „

Berechnet für $(CH_3)_3SClBrJ$.		Gefunden. I.	II.
C	11,27	11,67	11,64
H	2,82	3,01	3,07

VI. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinbromid.

Diese Einwirkung gleicht sehr der von Brom auf das Jodid, nur sind die Produkte der beiden Reactionen sehr verschieden. Die Krystalle schmelzen unter Wärmeerzeugung, und es resultirt eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche durch Waschen mit Aether nicht fest wird. Aus alkoholischer Lösung erhält man keine Krystalle, und nach der Verdampfung des Alkohols bleibt die Substanz dem Aussehen nach unverändert. Die Flüssigkeit riecht stark nach Brom, und zersetzt sich, der Luft ausgesetzt, langsam unter Bildung von Trimethylsulfinbromid, welches Wasser anzieht und sich darin auflöst. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt sich die Verbindung schnell, und beim Schütteln mit Wasser löst sie sich unter Zersetzung auf.

Da wir diese Substanz nicht analysiren konnten, so hielten wir es für zweckmässig, einige quantitative Versuche über ihre Bildung zu machen. Wir arbeiteten mit reinem und längere Zeit bei 100° getrocknetem Trimethylsulfinbromid. 0,2441 Grm. des Bromids wurden etwa zwei Stunden lang einem trockenen, mit Bromdampf beladenen Luftstrom

ausgesetzt. Die anfangs entstandene rothe Flüssigkeit nahm während dieser Zeit dem Volumen nach schnell zu, wurde tiefer gefärbt und beweglicher. Die Gewichtszunahme betrug 1,3208 Grm., was einer Zunahme von zwischen elf und zwölf Bromatomen, auf ein Molekül des Bromids berechnet, äquivalent ist. Beim längeren Stehen in einem trockenen Luftstrome verlor diese Flüssigkeit langsam ihr Brom, wie folgende Tabelle zeigt:

0,2441 Grm. $(CH_3)_3$ SBr	Gewicht	Gew.-Zunahme	Procent. Gewichtszunahme	Molek. Br auf ein Molek. $(CH_3)_3$ SBr berechnet
nach dem Bromiren . . .	1,5639	1,3028	541	5,30
„ 2 Stdn. im Luftstrome	0,7510	0,5069	207	2,03
„ 4 „ „ „	0,5483	0,3042	124	1,22
„ 6 „ „ „	0,5031	0,2590	106	1,04
„ 8 „ „ „	0,4777	0,2336	95	0,93
„ 9 „ „ „	0,4689	0,2248	92	0,90
„ 11 „ „ „	0,4613	0,2172	89	0,87
„ 8 Tage über KHO .	0,4467	0,2026	83	0,81

Die berechnete procentische Gewichtszunahme für $(CH_3)_3 SBr_3$ beträgt 101,9, woraus man sieht, dass diese Verbindung, wenn sie überhaupt existirt, die Fähigkeit besitzt, einerseits überschüssiges Brom zu absorbiren, andererseits sich in einer bromfreien Atmosphäre fortwährend zu zersetzen.

VII. Einwirkung von Brom auf Trimethylsulfinchlorid.

Diese Reaction ist der vorigen sehr ähnlich, und liefert eine Flüssigkeit, welche dasselbe Verhalten gegen Brom zeigt, wie oben beschrieben. Wir konnten die Bildung einer Verbindung $(CH_3)_3 SClBr_2$ nicht nachweisen.

VIII. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinbromid.

Trockenes Chlor färbt die Krystalle des Bromids gleich orange, und nach und nach schmelzen sie zu einer gelben zähen Flüssigkeit. Letztere riecht nach Chlor, welches sie an der Luft schnell verliert. In Berührung mit Wasser entwickelt sich langsam Chlorgas. Wir machten folgenden quantitativen Versuch. Ueber 0,2746 Grm. des Bromids

leiteten wir während einer Stunde trockenes Chlorgas. Das Gewicht betrug dann 0,4100 Grm. und nach einer zweiten Stunde 0,4169, welches Gewicht constant blieb. Letzterer Zahl ist eine procentische Zunahme von 51,8, oder 1,146 Molekül Brom auf ein Molekül des Bromids äquivalent. Der Bildung von $(CH_3)_3 SBrCl_2$ entspricht eine Zunahme von 45.2 Procent, und wir glauben, dass unser Versuch diese Bildung einigermassen bestätigt. Dass das Trimethylsulfinbromid sehr viel überschüssiges Brom und nur wenig überschüssiges Chlor absorbirt, darf man vielleicht den sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Broms und des Chlors zuschreiben.

IX. Einwirkung von Chlor auf Trimethylsulfinchlorid.

Um diese Einwirkung sicher zu beobachten, muss man sowohl das Chlor als das Chlorid vollständig trocknen. Die Krystalle des Chlorids werden zuerst etwas gelblich gefärbt, und dann schmelzen sie zu einer gelben Flüssigkeit, ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung. In wenigen Minuten wird die Masse flüssig, sie fährt aber noch einige Zeit fort, Chlor zu absorbiren, ohne ihr Aussehen zu ändern. Das Produkt zeigt einige Eigenthümlichkeiten, die uns bisher nicht vorgekommen sind. Sobald man das im Apparate befindliche Chlor durch Luft verdrängt, wird die Masse auf einmal fest und lässt sich beim nachherigen Durchleiten von Chlor nicht wieder verflüssigen, selbst wenn sie vorher die entsprechende Menge Chlor nicht absorbirt hatte. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich augenblicklich, unter heftiger Chlorentwicklung. Durch Alkohol und Aether wird sie auch schnell zersetzt, unter Bildung von Trimethylsulfinchlorid.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate einiger Versuche, angestellt um die Grenze der Absorption von Chlor zu bestimmen. Im Versuche Nr. IV blieb das Gewicht nach 45 Minuten constant.

No.	Gewicht des angewandten Chlorids	Gewicht des Produktes	Procent-Zunahme	Moleküle Cl auf ein Molek. Chlorid	Zeit
I.	0,2770	0,3874	39,85	0,631	5 Min.
II.	0,3110	0,5170	66,23	1,049	20 „
III.	0,2377	0,4068	71,14	1,127	30 „
IV.	0,2344	0,4036	72,18	1,144	45 „

Da es nicht undenkbar schien, dass eine Substitution von Chlor eingetreten war, so verbrannten wir das Produkt vom Versuche Nr. I, um seinen Wasserstoffgehalt mit dem des ursprünglichen Chlorids zu vergleichen.

I. 0,2634 Grm. des nicht gechlorten Chlorids gaben 0,3045 Grm. CO_2 und 0,1918 Grm. H_2O.

II. 0,2770 Grm. des gechlorten Chlorids gaben 0,3217 Grm. CO_2 und 0,2020 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(CH_3)_3SCl$	Gefunden. I.	II.
C	32,00	31,72	31,67
H	8,00	8,14	8'10

Nach den obigen Versuchen nehmen wir an, dass das Trimethylsulfintrichlorid gebildet wird, eine sehr unbeständige Verbidung, welche in einer Chloratmosphäre etwas überschüssiges Chlor in sich auflöst.

X. Einwirkung der Halogene auf schwefelsaures Trimethylsulfin.

Wir haben das Verhalten des Trimethylsulfinsulfats zu den Halogenen nicht weit verfolgt, aber folgende Thatsachen durch Versuche bestätigt. 1) Jod wirkt darauf nicht wie auf die Haloidsalze ein. 2) Brom verbindet sich damit direct zu einem festen Körper, der dem Dibromjodid ähnlich ist, nur ist er weniger beständig. 3) Chlor bildet eine Verbindung, die dem Trichlorid sehr ähnlich ist, namentlich in ihrem Verhalten gegen Wasser, durch dessen Zusatz eine heftige Chlorentwicklung verursacht wird.

XI. Zusammenstellung und theoretische Betrachtungen.

Wir haben gezeigt, dass die Halogensalze von Trimethylsulfin sich direct mit den Halogenen und mit Chlorjod vereinigen. In keinem Falle scheint das Halogen durch ein anderes ausgetrieben zu werden, was man vielleicht von vorn herein hätte erwarten sollen. Die Zusammensetzung der Produkte der Reaction kann durch die Formel $(CH_3)_3SX_3$ ausgedrückt werden (wo X ein Atom Chlor, Brom oder Jod bedeutet), was wir in einigen Fällen bestätigt haben, und in den anderen wohl annehmen dürfen. In der folgenden Tabelle sind die Haupteigenschaften der verschiedenen Substanzen, die im Vorbergenden beschrieben worden sind, verzeichnet.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass diejenigen Verbindungen am beständigsten sind, welche ein Jodatom enthalten. Ist im Moleküle mehr als ein Jodatom vorhanden, so lässt sich die Substanz nicht rein erhalten, in Folge von

Eigenthümlichkeiten, die mit der Anhäufung von Jodatomen verknüpft zu sein scheinen, und welche man bei den organischen Superjodiden häufig bemerkt.

No.	Formel	Aussehen	Verhalten in trockner Luft	Gewinnung aus
I.	$(CH_3)_3SJ_3$	schwarze Substanz		$(CH_3)_3SJ + J_2$
II.	$(CH_3)_3SJ_2Br$	dunkle Krystalle		$(CH_3)_3SBr + J_2$
III.	$(CH_3)_3SJ_2Cl$	„ „		$(CH_3)_3SCl + J_2$ und $(CH_3)_3SJ + JCl$
IV.	$(CH_3)_3SJBr_2$	orange-rothe Krystalle	ganz beständig	$(CH_3)_3SJ + Br_2$
V.	$(CH_3)_3SJBrCl$	orange Krystalle	„ „	$(CH_3)_3SBr + JCl$
VI.	$(CH_3)_3SJCl_2$	gelbe „	beständig	$(CH_3)_3SJ + Cl_2$ u. $(CH_3)_3SCl + JCl$
VII.	$(CH_3)_3SBr_3$	or.-rothe zähe Flüssigk.	Verl. Br langsam	$(CH_3)_3SBr + Br_2$
VIII.	$(CH_3)_3SBr_2Cl$	„ „ „	„ „ „	$(CH_3)_3SCl + Br_2$
IX.	$(CH_3)_3SBrCl_2$	gelbe „ „	Verl. Cl (u. Br?)	$(CH_3)_3SBr + Cl_2$
X.	$(CH_3)_3SCl_3$	gelbe Flgk. (auch fest)	Verliert Cl	$(CH_3)_3SCl + Cl_2$

Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so giebt es drei Hypothesen, um ihre Entstehung zu erklären. Man kann sie, erstens, als Molekularverbindungen betrachten, und ihre Constitution durch die Formel $(CH_3)_3SX, X_2$ ausdrücken. Diese Betrachtungsweise stimmt aber nicht mit dem Verhalten der krystallinischen Glieder der Reihe beim Erhitzen, und zwar nicht mit der Thatsache, dass sie eine ziemlich hohe Temperatur erleiden, ohne sich zu zersetzen.

Nach der zweiten Hypothese muss das schon vorhandene Halogenatom dreiwerthig, und nach der dritten muss das Schwefelatom sechswerthig sein, also:

$$(CH_3)_3SX\begin{matrix}X\\X\end{matrix} \quad \text{und} \quad (CH_3)_3S\begin{matrix}X\\X\\X\end{matrix}$$

Die erstere dieser beiden Hypothesen wird durch die Eigenschaften der Dichlor- und Dibromjodide scheinbar unterstützt, und namentlich durch die Thatsache, dass sie sich mit zwei Ammoniakmolekülen vereinigen, sowie durch die grosse Unbeständigkeit des Trichlorids, da es kaum zu erwarten wäre, dass die einwerthige Gruppe Cl_3 beständig sein würde. Diese Hypothese kann aber die Entstehung der Chlor- und Bromadditionsprodukte des Sulfats nicht erklären, und die sehr merkliche Aehnlichkeit, welche letztere mit denen der entsprechenden Halogenverbindungen besitzen.

Die dritte Hypothese ist auf alle unsere Verbindungen anwendbar, aber für ihre Richtigkeit haben wir keinen directen Beweis.

Die Analogie zwischen einigen von unseren Körpern

und den sogenannten Superjodiden[1]) und Superbromiden[2]) der Stickstoffbasen ist auffallend. Auch erhielt Tilden[3]) ein Teträthylammoniumdichlorjodid durch Einwirkung von Jodchlorid auf das Chlorid, Weltzien[4]) stellte einige ähnliche Verbindungen auf indirecte Weise dar.

Auf Vorschlag des Herrn Prof. Crum Brown liessen wir Brom auf das Tetramethylammoniumjodid einwirken, und erhielten unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie beim Trimethylsulfinjodid ein rothes krystallinisches Additionsprodukt, welches von dem Trimethylsulfindibromjodid kaum zu unterscheiden war. Auch das Tetramethylammoniumsulfat verbindet sich mit Brom und Chlor zu Körpern, die ihrem Aussehen nach nicht zu unterscheiden sind von den entsprechenden Verbindungen des Trimethylsulfinsulfats.

Nimmt man nun eine der vorhergehenden Hypothesen an oder nicht, so glauben wir doch, dass irgend eine Hypothese in gleicher Weise anwendbar sein muss auf solche Verbindungen, wie auf die Superjodide, namentlich auf das Dibromjodid und das Trichlorid von Trimethylsulfin, und auf die durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das schwefelsaure Trimethylsulfin resp. auf Tetramethylammoniumsulfat erhaltenen Produkte.

Wir sind mit diesen Untersuchungen noch beschäftigt, und haben die Beobachtung gemacht, dass die Salze verschiedener organischer Basen sich mit Brom direct vereinigen.

Schliesslich sprechen wir Herrn Prof. Crum Brown für seinen bei Ausführung dieser Arbeit sehr freundlich gewährten Rath unseren wärmsten Dank aus.

Edinburgh, Chemisches Universitäts-Laboratorium, November 1884.

Ueber ein Homologes des Chinolins.

Vorläufige Mittheilung von **C. Beyer.**

Nach den Untersuchungen von Pauly[5]), sowie von Engler und Heine[6]), entsteht aus Anilin, Aceton und Phosphor-

[1]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 86, 292; 91, 36. — Tilden, Journ. Chem. Soc. 3, (1865), 99. — Jörgensen, Ber. Berl. chem. Ges. 2, 460. — Jörgensen, Dies. Journ. [2] 3, 145, 328.
[2]) Marquardt, Dies. Journ. [2] 1, 429.
[3]) Tilden, Journ. Chem. Soc. 4, 145.
[4]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 99, 11.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 187, 222.
[6]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 642.

säureanhydrid oder aus salzsaurem Anilin und Aceton eine Base der Zusammensetzung $C_6H_5NC\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$. Aus dieser Base konnte vielleicht nach Analogie der Skraup'schen Chinolinsynthesen durch die oxydirende Wirkung des Nitrobenzols ein methylirtes Indol entstehen: $C_9H_{11}N+O=C_9H_9N+HO_2$. Als zur experimentellen Prüfung dieser Annahme Anilin mit Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure im Rohr erhitzt wurden[1]) resultirte nach dem Abblasen des überschüssigen Nitrobenzols und Acetons, eine ebenfalls mit Wasserdampf aus der alkalischen Lösung überzutreibende Base, die sich bei der näheren Untersuchung als ein Chinolinderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$ erwies. Analysirt wurde das Platinsalz: fleischfarbene, krystallwasserfreie Nadeln vom Schmelzpunkt 227°. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung:

$$(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4.$$

Das Pikrat: aus Aceton umkrystallisirt, bildet schöne gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Chromat: $(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$ krystallisirt aus Wasser, in dem es leichter löslich ist als die Chromate anderer Chinolinderivate in schönen gelbrothen Nadeln. Die Chromoxydbestimmungen bestätigen die obige Formel.

Die aus dem Pikrat durch Ammoniak abgeschiedene Base ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von chinolinartigem aber süsslich angenehmen Geruch. Eine genaue Siedepunktbestimmung steht noch aus. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

Die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der Base, die übrigens auch in geringer Menge durch Erhitzen von Anilin, überschüssiger Salzsäure und Aceton oder Mesityloxyd entsteht, werde ich noch ausfindig zu machen suchen, auch andere „Condensationsmittel" in Anwendung bringen.

Ueber die Constitution der Base, sowie über den Mechanismus der Reaction hoffe ich bald ausführlich berichten zu können. Auch werde ich die letztere auf andere aromatische Amine ausdehnen. Durch diese Notiz möchte ich mir das bezeichnete Gebiet für einige Zeit reserviren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1885.

---

[1]) Beim Oeffnen der Röhren entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas: Chlormethyl?

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

IV. Ueber die Roseokobaltsalze.

Der Namen Roseokobaltsalze rührt bekanntlich von Fremy her, welcher jedoch unter dieser Bezeichnung Salze zusammenstellte, die, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, verschiedenen Reihen angehören. So ist Fremy's Roseochlorid Chloropurpureochlorid, sein Roseonitrat ist Nitratopurpureonitrat, und nur seine Roseosulfate gehören der Reihe von Salzen an, welche Gibbs und Genth unter dem Namen Roseosalze zusammenfassten, und von denen sie noch das Chlorid, das Nitrat, das Oxalat, das Kobaltid- und Ferridcyanid und das Hydrat beschrieben. Aber auch Gibbs und Genth vermochten nicht zwischen Roseo- und Purpureosalzen scharf zu unterscheiden, weshalb auch mehrere spätere Verfasser die Purpureosalze nur als wasserfreie Roseosalze betrachteten. Letztere Auffassung wurde jedoch unhaltbar, als F. Rose nachwiess, dass die Auflöslichkeit des Purpureo- und des Roseokobaltchlorids in Wasser eine ganz verschiedene ist. Die nähere Ursache der Verschiedenheit der zwei Salzreihen blieb aber noch immer räthselhaft, obwohl die Roseokobaltsalze wiederholt, besonders von Braun, Krok und Gibbs, untersucht wurden, bis es mir gelang einen wesentlichen Unterschied in ihrer Constitution nachzuweisen. Die Purpureosalze zeigten sich dadurch charakterisirt, dass sie zwei Aequivalente elektronegatives Radical eigenthümlich gebunden enthalten. Die Roseosalze zeigen nicht dies Verhalten, enthalten aber zwei Mol. Constitutionswasser, welche sie nicht verlieren können, ohne gleichzeitig in Purpureosalze über zu gehen. Sie sind, wie ich vor kurzem angab, als Luteosalze zu betrachten, welche $2\,OH_2$ statt $2\,NH_3$ haben. Was ich aber dort nur kurz andeuten konnte, soll hier durch eine ausführliche Darlegung des Verhaltens

der Roseokobaltsalze im Einzelnen nachgewiesen werden. Der Zweck gegenwärtiger Untersuchung war eben, jene eigenthümliche Analogie zu constatiren, und ich werde daher die Roseokobaltsalze in derselben Ordnung beschreiben, wie ich kürzlich die Luteochromsalze beschrieb, und wie ich später, wenn auch weit kürzer, die Luteokobalt- und Roseorhodiumsalze beschreiben will.

Roseokobaltnitrat, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).6\,NO_3$.

Die beste Darstellungsweise ist die, welche Gibbs[1]) schon angegeben hat, nämlich das Nitratopurpureonitrat in (warmem) Ammoniak zu lösen und die Lösung unter Abkühlen durch concentrirte Salpetersäure zu fällen. Zweckmässig werden 10 Grm. Nitratonitrat mit 100 Ccm. Wasser und 25 Ccm. verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist, und die filtrirte und kalte Lösung durch einen grossen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung mit Eis gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit eiskalter concentrirter Salpetersäure decantirt, auf das Filter mittelst eines Gemisches von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Salpetersäure gebracht, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. So werden unschwer 9 Grm. reines Roseonitrat erhalten. Gibbs und Genth, welche das Salz analysirten, bestimmten nicht den Wassergehalt direct. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, das so getrocknete aber schon in einer Stunde bei 100° alles Wasser (gef. 5,18; Rechn. 5,17 Proc.) und dann nicht mehr selbst nach 24stündigem Verweilen bei dieser Temperatur. Indem das Salz sein Wasser verliert, wird es zu Nitratopurpureonitrat. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser geworden; die kaltwässrige Lösung wird annähernd vollständig durch ein paar Volume halbverdünnter Salzsäure gefällt. Dieser Niederschlag mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen, giebt, an der Luft getrocknet, eine kaltwässrige Lösung, welche mit unter-

[1]) Proc. of the Amer. Acad. 11, 2 (1876).

schwefelsauren Natron sofort und fast vollständig das charakteristische Nitratopurpureodithionat[1]) abscheidet. Derselbe Uebergang zu Nitratonitrat geschieht auch, obschon langsam, beim Aufbewahren des Roseonitrats. Im Verlauf eines Jahres ist derselbe fast vollständig.

Das Roseonitrat löst sich bei 15° in etwa 20 Thle. Wasser. Die Reactionen habe ich schon früher[2]) angegeben, um dieselben mit denen des Nitratonitrats zu vergleichen. Hier füge ich nur noch hinzu, dass der Niederschlag, welchen die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure liefert, nicht, wie dort angenommen, aus Roseosulfat, sondern aus Roseonitratsulfat (s. u.) besteht; dass der Niederschlag mit Kieselflusssäure Salpetersäure hält, und dass eine einigermassen concentrirte Lösung des Roseonitrats mit verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz in glänzenden quadratischen Tafeln oder als ein Gemisch von solchen und Prismen, dass dagegen die ziemlich verdünnte Lösung mit ein paar Volumen concentrirter Salpetersäure das Salz in langen, häufig zu vier oder sechs unter Winkeln von annähernd 60° oder 120° zusammengewachsenen Prismen abscheidet (vgl. Luteochromnitrat).[3])

Roseokobaltnitratsulfat, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\cdot{}^{2\,NO_3}_{2\,SO_4}\cdot$

1) 2 Grm Roseonitrat wurden auf dem Filter durch wiederholtes Zurückgiessen des Durchgelaufenen in 50 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Auf Zusatz von reichlich 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure schied sich fast sogleich ein rother krystallinischer Niederschlag ab, von dem Roseosulfat in Farbe und Gestalt (scharf ausgebildete Oktaëder) nicht zu unterscheiden. Die Fällung war annähernd, aber nicht ganz vollständig. Das Salz wurde mit Weingeist von 50° Tr. säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. — 2) 5 Grm. reines gepulvertes Roseosulfat lösen sich bei Erwärmen leicht in 50 Ccm. normaler Salpetersäure und 10 Ccm. Wasser.

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 243.
[2]) Das. 233 ff.
[3]) Das. [2] 30, 6.

Beim Erkalten scheidet sich das Nitratsulfat in grösseren, jedoch nur mikroskopischen, diamantglänzenden, hochrothen Oktaëdern aus, nach Decantation der Mutterlauge wie oben zu reinigen.

Das Salz verliert auch bei 24stündigem Verweilen bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers und verhält sich auch dann gegen die Reagentien wie ein Roseosalz, keineswegs aber als ein Nitratopurpureosalz.

0,4746 Grm. (nach 1, bei 100° getr.) gaben bei vorsichtigem Erwärmen, zuletzt bis zum schwachen Glühen 0,2308 Grm. $CoSO_4$, die nach Befeuchten mit Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen, 0,2309 Grm. wogen.

0,4629 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. eine Lösung von Bariumnitrat, welche 0,1710 Grm. $BaSO_4$ (=17,12% N_2O_5) lieferte.

0,4969 Grm. (nach 2; bei 100° getr.) lieferten 0,2401 Grm. und nach Behandeln mit Schwefelsäure 0,2415 Grm. $CoSO_4$.

0,4891 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3623 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.	
$2Co$	118	18,44	18,51	18,46
N_2O_5	108	16,88	17,12	—
$2SO_3$	160	25,00	25,10	25,35

Roseokobaltnitratplatinchlorid,

$$(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\cdot\begin{matrix}2\,NO_3\\2\,PtCl_6\end{matrix}, 2\,H_2O.$$

1) Man erhitzt 3 Grm. Nitratopurpureonitrat mit 150 Ccm. Wasser und 5 Ccm. verdünnter Salpetersäure schnell zum vollen Sieden und lässt dasselbe einige Minuten andauern.[1]) Nach 24stündigem Stehen hat sich dann gewöhnlich ein wenig Nitratonitrat abgeschieden, das abfiltrirt wird, während das übrige als Roseonitrat gelöst bleibt. In die Lösung werden 5 Grm. H_2PtCl_6, $6\,H_2O$ (wenig mehr als 2 Mol.), in 100 Ccm. Wasser gelöst, einfiltrirt, wo sich gleich das gesuchte Salz als reichlicher, deutlich krystallinischer, bräunlich rother Niederschlag absetzt, nach Decantiren der Mutterlauge zuerst ein paar Mal mit kaltem Wasser, dann bis zu

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 232.

farblosem Filtrat und neutraler Reaction mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop sind es häufig zu vier verwachsene Aggregate, welche bisweilen an Chloropurpureokobaltplatinchlorid, besonders aber an die Luteonitratplatinchloride erinnern. Ausbeute 5,1 Grm., somit, in Betracht des als Nitratonitrat abfiltrirten Kobaltsalzes, fast die berechnete (5,9 Grm.). — 2) 2,5 Grm. reines Roseonitrat werden in 150 Ccm. kalten Wassers gelöst und wie oben gefällt. Die Krystalle sind etwas kleiner, sonst ganz von demselben Aussehen.[1]) Auf die letztere Weise hat Braun[2]) das Salz dargestellt, aber die Salpetersäure darin übersehen und daher, nach einer sehr unvollständigen Analyse, demselben die an und für sich unwahrscheinliche Zusammensetzung $3\,(Co_2, 10\,NH_3, Cl_6), 4\,PtCl_4, 4\,H_2O$ zugeschrieben. Die Mittheilung Krok's von einem ähnlichen Salze habe ich schon bei dem isomeren, aber wasserfreien Nitratopurpureokobaltplatinchlorid erwähnt.[3])

Dass das Salz Salpetersäure enthält, lässt sich leicht nachweisen nach Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung scheidet dann beim Erkalten Roseosulfatplatinchlorid (s. u.), und die davon abfiltrirte Flüssigkeit, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, entfärbt erhebliche Mengen Indigosolution und giebt starke Reaction mit Eisenvitriol.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren. Nach etwa zweistündigem Verweilen bei 100° verliert es 2 Mol. Wasser, dann erst in 48 Stunden bei 100° die übrigen 2 Mol. und jetzt nichts mehr in noch 48 Stunden bei 100° oder 24 Stunden bei 110°. Das so getrocknete Salz ist in Nitratopurpureokobaltplatinchlorid übergangen; denn beim Schütteln mit kalter halbverdünnter Salzsäure, so lange dieselbe gelb gefärbt wird, geht jetzt alles Platin in die Lösung, während Nitratopurpureokobaltchlorid zurückbleibt, welches mit Wein-

[1]) Werden zu der Lösung vor der Fällung 5 Ccm. verdünnter Salpetersäure gesetzt (vergl. 1), ist gar kein Unterschied von dem nach (1) dargestellten wahrzunehmen.

[2]) Unters. über Ammon. Cobalt-Verbind. Göttingen 1862, 14.

[3]) Dies. Journ. [2] 23, 243.

geist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, eine kaltwässrige Lösung liefert, welche vollständig durch unterschwefelsaures Natron gefällt wird in der für das Nitratodithionat charakteristischen Gestalt. Hiermit ist zugleich dargethan, dass das Salz $2NO_3$ enthält.

0,6029 Grm. (nach 1; neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0166 Grm.; in noch 2 Stunden kaum Merkbares, in 48 Stunden noch 0,0174 Grm.; in noch 48 Stunden nichts.

0,5204 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,2188 Grm. Co_3O_7 + Pt, welche in 0,2798 Grm. $CoSO_4$ + Pt verwandelt wurden, worin 0,1569 Grm. Pt gefunden wurden, und ein Filtrat, das 48,4 Cem. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat verbrauchte.

0,6347 Grm. (nach 2; neben Vitriolöl getr.) verloren in 4 Stunden bei 100° 0,0176 Grm., in 48 Stunden noch 0,0173 Grm.; in noch 48 Stunden nichts.

0,5885 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,2482 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,3183 Grm. $CoSO_4$ + Pt, 0,1776 Grm. Pt und verbrauchten 54,5 Cem. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,5191 Grm. (nach 2, aber aus salpetersaurer Lösung; neben Vitriolöl getr.) verloren in 48 Stunden bei 100° 0,0287 Grm., in noch 24 Stunden bei 110° nichts.

Rechnung.			Gefunden.			Braun fand	
2Co	118	9,08	9,00	9,10			
2Pt	390	30,00	30,15	30,18		38,5	39,11
12Cl	426	32,77	33,03	32,87		—	—
$2H_2O$	36	2,77	2,75	2,76	5,33	2,68	2,68
$2H_2O$	36	2,77	2,89	2,73		—	—
$2CoSO_4 + 2Pt$	100	53,85	53,77	54,08		—	—

Roseokobaltchlorid, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Cl_6$.

Wird am leichtesten ganz analog mit dem Nitrat erhalten, nur mit Anwendung von concentrirter Salzsäure statt Salpetersäure. Auch in diesem Salz haben Gibbs und Genth den Wassergehalt nicht direkt bestimmt, wohl aber F. Rose, dessen Angabe ich ganz bestätigen kann. Indem das Wasser fortgeht, wird das Salz zu Chloropurpureochlorid; so auch schon bei längerem Aufbewahren, und zwar verläuft dieser Uebergang weit schneller als die entsprechende des Nitrats.

Die Reactionen sind theilweise diejenigen des Nitrats, so gegen Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff-

säure, Schwefelammonium, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium, Ammoniumoxalat, Natriumpyrophosphat, Natriumquecksilberchlorid, ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Wasserstoffplatinchlorid. Gegen viele andere Reagentien aber verhält sich das Chlorid eigenthümlich. So sind verdünnte Schwefelsäure so wie Kieselflusssäure ohne fällende Wirkung, Wasserstoffgoldchlorid liefert einen Niederschlag von 6seitigen Tafeln; gegen Wasserstoffplatinchlorid, Natriumplatinchlorid, Natriumplatinbromid und gegen Quecksilberchlorid verhält das Chlorid sich ganz anders als das Nitrat (vgl. dies. Journ. [2] 23, 234 und unten).

Roseokobaltplatinchlorid.

a. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,PtCl_6, 6\,H_2O$. — Schon in ihrer ersten Abhandlung[1]) über Kobaltammoniaksalze bemerken Gibbs und Genth, dass sie das Roseokobaltplatinchlorid noch nicht vollständig untersucht haben, dass es aber wahrscheinlich obige Zusammensetzung hat. Später theilt Gibbs[2]) mit, dass es ihm später nicht gelang, dieses Salz darzustellen, führt aber zugleich die Analysen desselben an, welche ihn und Genth bewogen, obige Formel aufzustellen. Braun[3]) glaubt letztere verwerfen zu können, weil er aus Wasserstoffplatinchlorid und Roseonitrat ein anderes Salz erhielt. Wie es sich aber hiermit verhält, habe ich schon oben beleuchtet. Das Salz von Gibbs und Genth existirt wirklich und ist leicht darzustellen, wenn man in neutralen Lösungen operirt.

Zur Darstellung löste ich 3,7 Grm. reines Roseochlorid in 50 Ccm. kaltem Wasser und filtrirte die Lösung zu 12 Grm. neutralen Natriumplatinchlorids (volle 3 Mol.), in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Hierbei scheidet sich sogleich, ganz wie bei Luteochrom-[4]) und Luteokobaltchlorid, ein glänzender krystallinischer Niederschlag von dünnen Blättern ab, welche

[1]) Researches on the ammonia-cobalt bases S. 11 (1856).
[2]) Proceed. of the Amer. Acad. 11, 17, 1876.
[3]) Unters. S. 14.
[4]) Dies. Journ. [2] 30, 14.

unter dem Mikroskop als quadratische und achtseitige sehr dünne Tafeln erscheinen; dieses Salz lässt sich aber eben so wenig wie die entsprechenden Luteosalze rein darstellen, weil es sich, bevor noch alles Roseosalz zufiltrirt worden ist, zu verändern anfängt. Im Verlauf einer Stunde war die Veränderung sicher vollständig und die dünnen Blätter in einen glänzenden rothbraunen, weit weniger voluminösen Niederschlag von kurzen, sechsseitigen, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen verwandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltrirt, das Salz mit kaltem Wasser, worin es jedoch nicht unlöslich ist, gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist nur etwa 6 Grm., weil viel Salz in der Mutterlauge gelöst bleibt. Ich erinnere hier daran, dass ich schon früher gefunden hatte[1]), dass Roseokobaltchlorid durch eine Platinchloridlösung von gewöhnlicher Stärke nicht gefällt wird, dass man aber, bei vorsichtigem Zusatz von Weingeist, auf der Grenze der wässrigen und weingeistigen Schicht einen seideglänzenden, fast weissen Niederschlag von äusserst dünnen achtseitigen Tafeln, beim Vermischen mit Weingeist dagegen einen chamoisfarbenen, undeutlich krystallinischen Niederschlag erhält, welch' letzterer unter der Flüssigkeit sich allmählich in ziemlich grosse, gerade abgeschnittene, sechsseitige Prismen verwandelt. Das quadratische Salz ist offenbar mit den oben erwähnten dünnen Blättern identisch und mit dem unten beschriebenen Platinbromiddoppelsalz mit $3\,PtBr_4$ analog, das hexagonale mit dem hier beschriebenen identisch.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren. Bei 100° verliert es leicht $5\,H_2O$, dann nichts mehr, auch bei 48stündigem Erwärmen. Es behält somit bei 100° $3\,H_2O$ ganz wie die analogen Luteosalze.

Das Salz löst sich unschwer in Wasser beim Erwärmen. Die Lösung liefert mit Magnesiumsulfat sogleich das Roseokobaltplatinchloridsulfat in 6seitigen Tafeln (s. u.). Schichtet man Weingeist über die abgekühlte wässrige Lösung des Salzes, so scheidet sich auch hier der weisse seideglänzende

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 120.

Niederschlag von dünnen achtseitigen Blättchen ab. Beide Reactionen kennzeichnen das Salz als unzweifelhaftes Roseosalz.

0,5927 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0326 Grm. und lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Rückstand von 0,2657 Grm. Co_3O_7 + Pt, woraus 0,2109 Grm. Pt und 0,1108 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden, und ein Filtrat, das 64,6 Ccm. $^1/_{10}$ Silbernitrat verbrauchte.

0,6028 Grm. (desgl.) ergaben 0,2696 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,2188 Grm Pt und 0,1125 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnnng.		Gefunden.		Gibbs u. Genth fanden
2 Co	118	7,12	7,09	7,12	7,07
3 Pt	585	35,33	35,47	35,58	35,45
18 Cl	639	38,59	38,73	—	38,50
$5H_2O$	90	5,44	5,50	—	—

b. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_2 . 2PtCl_6, H_2O$.

Sieht man von dem Wasser ab, so sind früher zwei Salze von dieser Zusammensetzung von Gibbs[1]) beschrieben. Das erste, welchem er die Formel $(Co_2, 10NH_3)Cl_2 . PtCl_6, 5H_2O$ giebt, ist indessen aus einem Roseonitrat dargestellt, nämlich aus dem, das aus dem leichtlöslichen Roseosulfat durch Bariumnitrat erhalten wird. Weil aber diese Art Roseosalze, welche ich bisher nicht Gelegenheit hatte, zu untersuchen, jedenfalls in Zusammensetzung mit den gewöhnlichen übereinzustimmen scheinen, so kommt es mir im hohen Grade wahrscheinlich vor, dass dieses Platindoppelsalz in der That ein Nitratplatinchlorid darstelle von derselben Zusammensetzung wie das gewöhnliche (Seite 52). Hiermit stimmen nämlich die Bestimmungen von Gibbs ganz gut (gef. 31,12 Proc. Pt; 9,39 Co; 5,41 H_2O; Rechn. 30,00; 9,08; 5,54), und darauf deutet auch stark, dass, wie Gibbs mittheilt, das Salz über 140° unter einer schwachen Explosion zersetzt wird. Das andere Roseoplatinchlorid, welchem Gibbs nach einer Platin- und Chlorbestimmung die Formel $(Co_2, 10NH_3)Cl_3 . 2PtCl_6, 12H_2O$ giebt, stellte er dar beim Fällen der Roseochloridlösung mit Wasserstoffplatinchlorid. Schon in ihrer ersten Abhandlung[2]) geben Gibbs und Genth

[1]) Proceed. of the Amer. Acad. 11, 17, 18.

[2]) Researches S. 11.

an, dass Roseokobaltchlorid mit Platinchlorid einen blassorangerothen Niederschlag liefert. Wie ich aber früher[1]) hervorhob, dass dies nicht der Fall ist bei Anwendung von Lösungen von gewöhnlicher Stärke, so wiederhole ich es hier, dass selbst eine fast gesättigte Lösung von Roseochlorid (1:5) nicht durch eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid von gewöhnlicher Stärke (1:20) gefällt wird; erst nach längerem Stehen erscheinen einige spärliche Krystalle. Wendet man dagegen das Wasserstoffplatinchlorid in sehr concentrirter Lösung an (1 Thl. krystall. Salz in 3 bis 5 Thln. Wasser), so wird ein reichlicher Niederschlag von einem völlig homogenen Salze erhalten. In diesem habe ich aber nur 3 Mol. Wasser gefunden[2]) bei Analyse verschiedener Präparate.

1) 2 Grm. reines Roseochlorid, in 20 Ccm. kaltem Wasser gelöst, wurden mit 4,5 Grm. H_2PtCl_6, $6H_2O$ (2 bis 3 Mol.), in 20 Ccm. Wasser gelöst, versetzt, wo sich sogleich ein schön rothbrauner, krystallinischer Niederschlag abschied, welcher zuerst ein Mal mit einem Gemisch von 3 Vol. Weingeist von 95° Tr. und 1 Vol. 3,5 procentiger Salzsäure (die Mutterlauge gab nämlich mit dem Weingeist allein Niederschlag), dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. — 2) 2 Grm. Roseochlorid, in 20 Ccm. kaltem Wasser + 10 Ccm. 3,5 procentiger Salzsäure gelöst, wurden mit 5 Grm. krystallisirten Platinchlorids, in 15 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt. Beim Zusatz der Waschflüssigkeit zu der Mutterlauge schied sich noch ein Antheil krystallisirtes Salz ab, unter (3) analysirt.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als wohlausgebildete, ziemlich kurze Prismen, häufig gerade, häufig schief unter einem Winkel von 118° abgeschnitten, häufig durch ein Doma von 123° beendigt.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur schwache

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 220, 20, 120.

[2]) In dies. Journ. [2] 25, 422 steht durch einen Schreib- oder Druckfehler $4H_2O$.

Spuren; bei 100° verliert es leicht alles Wasser und wird zu chokoladebraunem Chloropurpureokobaltplatinchlorid. Denn während das nicht getrocknete sich in verdünnter Salzsäure leicht auflöst und mit concentrirter Salzsäure Roseokobaltchlorid abscheidet (nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen in Wasser leicht löslich und die bekannten Reactionen zeigend), giebt das bei 100° getrocknete an halbverdünnte Salzsäure beim Schütteln alles Platinchlorid ab, während Chloropurpureochlorid als in der Säure unlöslich zurückbleibt, durch alle Reactionen erkennbar.

Wird das Salz mit nicht zu viel Wasser übergossen, so geht Roseochlorid in die Lösung, und das Salz verändert sich bald, ganz wie die analogen Luteosalze[1]) in Salz a. Bei dieser Zersetzung, die sich im Verlauf von 1—2 Stunden vollendet, scheint das quadratische Salz (S. 56) ein Uebergangsglied zu bilden.

1) 0,5178 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0223 Grm. 0,4963 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Filtrat, das 56,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$ verbrauchte, und einen Rückstand von 0,2211 Co_3O_7 + Pt, aus welchem 0,1578 Grm. Pt und 0,1245 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

2) 0,5117 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0226 und ergaben wie oben ein Filtrat, welches 58,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$ verbrauchte, und einen Rückstand von 0,2266 Grm. Co_3O_7 + Pt, woraus 0,1628 Grm. Pt und 0,1268 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

3) 0,5161 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0230 Grm., ergaben wie oben 0,2288 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,1642 Grm. Pt, 0,1267 Grm. $CoSO_4$ und verbrauchten 58,75 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

	Rechnung.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
2 Co	118	9,60	9,55	9,43	9,40
2 Pt	390	31,73	31,79	31,80	31,81
14 Cl	497	40,44	40,41	40,58	40,41
$3H_2O$	54	4,39	4,31	4,42	4,42

c. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_4 . PtCl_6, 2H_2O$.

Wird aus saurer Lösung auf Zusatz von etwas Weingeist erhalten. Zweckmässig kann man 1 Grm. Roseochlorid

---

[1]) S. z. B. dies. Journ. [2] **30**, 16 oben.

in 50 Ccm. kaltem Wasser lösen, zuerst mit 50 Ccm. halbverdünnter Salzsäure, dann mit 1 Grm. krystallisirten Wasserstoffplatinchlorids, in 10 Ccm. Wasser gelöst, versetzen und filtriren, falls dabei ein Niederschlag entsteht, was der Fall sein wird, wenn das Roseochlorid ein wenig Chloropurpureochlorid enthält. Zum Filtrat werden jetzt unter Umrühren 50 Ccm. Weingeist von 95° Tr. in Antheilen gesetzt, wo sich ein ziegelrothes glänzendes Krystallpulver absetzt. Nach Decantiren der obenstehenden Flüssigkeit wird das Salz zuerst mit einem Gemisch von gleichen Volumen Wasser, halbverdünnter Salzsäure und Weingeist von 95° Tr., dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist gering, weil man in so saurer Lösung operiren muss. Das Salz bildet mikroskopische, scharf ausgebildete, sehr kurze, schief abgeschnittene Säulen oder rhombische Tafeln. Die Formen erinnern sehr an die der analogen Luteosalze[1]), sind aber gewöhnlich besser ausgebildet. Von reinem Wasser wird das Salz wie das vorhergehende zersetzt.

Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl, aber bei 100° ziemlich schnell $3\,H_2O$ und wird dunkelbraun. Dann verliert es zwar stetig, aber sehr langsam an Gewicht, und bei fortgesetzter Erwärmung, welche dann 10 bis 15 Tage andauern muss, geht auch das letzte Mol. Wasser fort, und das Gewicht wird constant. Schüttelt man jetzt das Salz mit halbverdünnter Salzsäure, so bleibt Chloropurpureochlorid zurück, während Wasserstoffplatinchlorid in die Lösung geht.

0,5134 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 14 Stunden bei 100° 0,0315 Grm., dann sehr langsam mehr (etwa 0,2 % in je 24 Stunden), ergaben 0,1983 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,1108 Grm. Pt, 0,1756 Grm. $CoSO_4$, und verbrauchten 56,5 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,5217 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) verloren in 12 Stunden bei 100° 0,0319 Grm., ergaben 0,203 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,1125 Grm. Pt, 0,1768 Grm. $CoSO_4$ und verbrauchten 57,6 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

0,4308 Grm. (3. Darst.) verloren in 12 Stunden bei 100° 0,0268 Grm., dann in 12 Tagen noch 0,0073 Grm., dann nichts mehr in 48 Stunden bei 100°.

[1]) S. z. B. dies. Journ. [2] **30**, 17.

	Rechnung.		Gefunden.		
2 Co	118	12,97	13,02	12,90	—
Pt	195	21,43	21,60	21,56	—
10 Cl	355	39,01	39,07	39,19	—
$3H_2O$	54	5,93	6,12	6,11	6,22
$4H_2O$	72	7,91	—	—	7,92

Roseokobaltquecksilberchlorid.

a. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)Cl_4 . 2HgCl_3$.

Wird wie die entsprechenden Luteosalze[1]) aus sauren Lösungen erhalten. Löst man 2 Grm. Roseochlorid in 30 Ccm. Wasser, versetzt die Lösung mit 30 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und dann mit 32 Ccm. $^1/_4$ normales H_2HgCl_4 (2 Mol.), so erhält man sofort und besonders beim kurzen Stehenlassen einen glänzenden, hochrothen Niederschlag, aus mikroskopischen, kurzen Prismen, Oktaëdern, rhombischen Tafeln und ähnlichen kurzen Formen bestehend. Nach Abgiessen der Mutterlauge wird das Salz sogleich mit Weingeist bis zu neutraler Reaction decantirt und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,5 Grm.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur Spuren. Das so getrocknete verliert auch nur Spuren in 2 Stunden bei 100°, nach mehrtägigem Verweilen bei dieser Temperatur wird es aber violett wie Chloropurpureochlorid und verliert gleichzeitig 3 bis 4 Proc. an Gewicht. In 4 Tagen war der Gewichtsverlust so 3,61 Proc., in weiteren 4 Tagen nur 0,35 Proc. Der letztere Verlust rührt vom Quecksilberchlorid her. Nimmt man an, dass eben soviel Quecksilberchlorid in den ersten 4 Tagen fortgegangen ist, so wird der Wasserverlust 3,26 Proc. Beim Erhitzen über der Lampe schmilzt das Salz zu brauner Flüssigkeit, so dass beim Rösten viel Vorsicht nöthig ist.

Wird das Salz mit salzsaurem Wasser erwärmt, so löst es sich auf, aber beim Erkalten krystallisirt jetzt, analog dem Verhalten der entsprechenden Luteosalze[2]), Salz b in

---

[1]) S. z. B. dies. Journ. [2] 30, 17.

[2]) Das. S. 18.

zolllangen rosenrothen Nadeln, während Roseochlorid gelöst bleibt.

0,5169 Grm. (1. Darst.) lieferten 0,148 Grm. $CoSO_4$.

0,5028 Grm. (desgl.) ergaben nach Lösen in Cyankalium u. s. w. 0,2146 Grm. HgS.

0,4913 Grm. (2. Darst.) lieferten 0,2105 Grm. HgS.

0,4281 Grm. (desgl.) gaben 0,1199 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.	
2Co	118	10,94	10,89	10,90
2Hg	400	37,07	36,79	36,94
$2H_2O$	36	3,34	3,26	—

b. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).6HgCl_3, 2H_2O$.

Das Salz ist ursprünglich von Carstanjen[1]) dargestellt, später von Gibbs[2]) untersucht. Ich habe den Wassergehalt direct bestimmt[3]), und gezeigt, dass es Roseochlorid enthält, sowie dass es beim Verlust des Wassers in Chloropurpureosalz übergeht[4]). Das Salz kann, wie oben gezeigt, durch Umkrystallisation von a gebildet werden.

Roseokobaltbromid, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Br_6$.

Wird leicht ganz wie das Nitrat erhalten, nur mit Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure statt Salpetersäure. Es wird auch aus der wässrigen Nitratlösung durch Bromwasserstoffsäure gefällt. Wird dabei eine concentrirte Nitratlösung und verdünnte Bromwasserstoffsäure angewandt, so erscheint das Bromid als hochrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder. Aus verdünnter Nitratlösung scheidet dagegen verdünnte Bromwasserstoffsäure langsam das Bromid als diamantglänzende rhombische Tafeln ab von 58° und 122°, nicht selten mehr oder weniger abgeschnitten zu sechsseitigen Tafeln von etwa 122° und 116°.[5]) Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren;

[1]) De connub. ammon.-cobalticis, Berlin 1861, 10.
[2]) Proceed. Amer. Acad. 11, 20.
[3]) Dies. Journ. [2] 23, 261.
[4]) Das. [2] 18, 225.
[5]) Vgl. Luteochrombromid das. [2] 30, 19.

bei 100° verliert es leicht alles Wasser und geht dabei in blauviolettes Bromopurpureobromid[1]) über, leicht als solches durch alle Reactionen zu identificiren. Dieselbe Umbildung findet bei längerem Aufbewahren statt, jedoch langsamer als bei dem Chlorid.

0,4518 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0207 Grm., dann nichts mehr in 24 Stunden bei 100°, und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6350 Grm. AgBr.

	Rechnung.		Gefunden.
6Br	480	59,70	59,81
$2H_2O$	36	4,48	4,51

Dieselben Reactionen, welche dem Nitrat und dem Chlorid gemeinsam sind, gelten auch für das Bromid, nur liefern selbstverständlich Natriumquecksilberchlorid sowie ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Wasserstoffplatinchlorid bromhaltige Doppelsalze. Gegen andere Reagentien verhält sich das Bromid eigenthümlich; so gegen Natriumplatinbromid (s. u.); gegen Wasserstoffgoldbromid, welches beim Stehen einen prächtig metallglänzenden braunen Niederschlag erzeugt, hauptsächlich aus sechsseitigen, nicht dichroïtischen Tafeln bestehend; gegen Wasserstoffgoldchlorid, mit Magnesiumsulfat vermischt, welches sofort einen dunkelbraunen, metallglänzenden Niederschlag hervorbringt, von rectangulären, stark dichroïtischen Tafeln (‖ dunkelblauviolett bis undurchsichtig, + hellolivengelb bis fast farblos) bestehend; gegen verdünnte Schwefelsäure, welche fast sogleich hochrothes, krystallinisches Bromidsulfat s. u.) abscheidet.

Roseokobaltbromidsulfat, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot\begin{matrix}Br_2\\2SO_4\end{matrix}$.

Wird leicht erhalten beim Lösen von 2 Grm. Roseobromid in 50 Ccm. kaltem Wasser und Zusatz von 10 Ccm. normaler Schwefelsäure (wenig mehr als 2 Mol.). Dabei scheidet sich sehr bald und besonders beim Stehenlassen ein grobes Krystallpulver ab von der gewöhnlichen Farbe der

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 49.

Roseokobaltsalze und aus Quadratoktaëdern bestehend. Die Fällung ist jedoch keine vollständige. Nach Absaugen der Mutterlauge wird mit halbverdünntem Weingeist säurefrei gewaschen. Auch mit Ammoniumsulfat wird das Salz erhalten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl, das so getrocknete nichts in 24 Stunden bei 100° und zeigt auch jetzt die Farbe und Reactionen der Roseosalze. Weil das Bromid alles, das Sulfat $4^1/_2$ Mol. Wasser bei 100° verliert, kann das Salz kein Gemenge vom Bromid und Sulfat sein. Damit würde auch der Wassergehalt nicht übereinstimmen.

0,4427 Grm. lieferten beim vorsichtigen Rösten 0,2036 Grm. $CoSO_4$, die, mit Vitriolöl befeuchtet und von neuem schwach geglüht, 0,2040 Grm. wogen.

0,3692 Grm. verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 10,85 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Co	118	17,46	17,53
2 Br	160	23,67	23,51
$2SO_3$	160	23,67	23,76

Das Salz ist früher von Krok[1]) durch Einwirkung von Brom auf das entsprechende Jodidsulfat dargestellt und mit demselben Resultat analysirt.

Roseokobaltplatinbromid.

a. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).Br_2.2\,PtBr_6, 2\,H_2O$.

Dieses Salz erinnert im Habitus gar nicht an das Platinchloriddoppelsalz mit $2\,PtCl_4$ (Seite 57), welches auch nur 3 Mol. Wasser hält, dagegen sehr an das von Christensen[2]) untersuchte, analog zusammengesetzte Roseochromplatinbromid. Beide gehören offenbar einer eigenen Reihe an, welche sich auch bei Luteokobalt wiederfindet. Zur Darstellung wird 1 Grm. reines Roseokobaltbromid in 25 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit 3 Grm. $Na_2PtBr_6, 6\,H_2O$, in 50 Ccm.

[1]) Lunds Univers. Årsskrift 7, 1870.

[2]) Dies. Journ. [2] 23, 42.

Wasser gelöst, versetzt. Nach kurzem Stehen, und theilweise schon beim Einfiltriren des Platinsalzes, scheidet sich ein prächtiger Niederschlag ab von bis halbcentimeterlangen, dunkelrothen Prismen. Nach Abgiessen der Mutterlauge wird das Salz ein paar Mal mit halbverdünntem Weingeist decantirt, dann mit starkem Weingeist gewaschen, in welchem es unlöslich ist, während es sich etwas sowohl in Wasser als in halbverdünntem Weingeist auflöst. Das Salz gleicht in Masse auffallend krystallisirter Chromsäure. Unter dem Mikroskop erscheint es in sechsseitigen Prismen, durch pyramidenähnliche Formen zugespitzt; aber die Krystalle sind gewöhnlich nicht gut ausgebildet, häufig gegen das eine Ende verjüngt, häufig zusammengedrückt, vielerlei verwachsen, gezahnt u. s. w. Vom Roseokobaltplatinchlorid

$$(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\,Cl_2 . 2\,PtCl_6, H_2O$$

unterscheidet es sich besonders auch dadurch, dass es beim Stehen mit kaltem Wasser nicht in Roseobromid und ein Platindoppelsalz mit $3\,PtBr_4$ zersetzt, sondern einfach gelöst wird.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° alles Wasser (4 Mol.); dabei geht es unter dunklerer Färbung in Brompurpureokobaltplatinbromid[1]) über; denn wird es jetzt mit verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt, so geht H_2PtBr_6 in die Lösung, während alles Kobalt als blauviolettes Brompurpureokobaltbromid zurückbleibt.

0,506 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0197 Grm., lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1483 Grm. Co_3O_7 + Pt, woraus erhalten wurden: 0,1057 Grm. Pt und 0,0845 Grm. $CoSO_4$, und verbrauchten 38,0 Ccm. $^1/_{10}\,AgNO_3$.

0,5042 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0198 Grm.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	6,31	6,36	—
2 Pt	390	20,86	20,89	—
14 Br	1120	59,89	60,08	—
$4\,H_2O$	72	3,85	3,89	3,92

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 60.

b. $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,PtBr_6, 4\,H_2O$.

Sonderbar genug lässt sich diese, einem analogen Luteochromsalz[1]) vollständig entsprechende Verbindung kaum aus Roseokobaltbromid darstellen (vgl. a); bei Anwendung von Roseokobaltchlorid gelingt aber die Darstellung leicht. Wird die Lösung von 0,8 Grm. reinen Roseochlorids in 20 Ccm. Wasser in eine solche von 4 Grm. $Na_2PtBr_6, 6\,H_2O$ (volle 3 Mol.) in 50 Ccm. Wasser einfiltrirt, so bildet sich sofort ein prachtvoll kupferglänzender, zinnoberrother Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop ausschliesslich aus quadratischen oder achtseitigen Tafeln bestehend zeigt; in durchfallendem Lichte sind sie orangegelb, und in Masse sind sie kaum von dem entsprechenden Luteochromsalz zu unterscheiden. Man filtrirt sogleich und wäscht zuerst mit halbverdünntem, dann unter Saugen mit starkem Weingeist. Die Ausbeute ist nur 1,2 Grm. Wie die Analyse zeigt, ist das Salz chlorfrei.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur etwa 1 Proc. hygroskopischen Wassers ohne dabei im mindesten sein Aussehen zu verändern. Das so getrocknete Salz verliert bei 100° 4 Mol. Wasser.

0,5145 Grm. (bei 100° getr., wo das Salz 2,88 % an Gewicht verloren hatte) ergaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1640 Grm. Co_3O_7 + Pt, worin 0,1284 Grm. Pt und 0,0701 Grm. $CoSO_4$ gefunden wurden, und 0,7417 Grm. AgBr (= 61,33 % Br), welche in 0,5660 Grm. AgCl (= 61,34 % Br) verwandelt wurden.

	Bei 100°	Rechnung.		Gefunden.
	2 Co	118	5,02	5,19
	3 Pt	585	24,91	24,96
	18 Br	1440	61,30	61,34
Verlust bei 100°	$4\,H_2O$	72	2,97	2,88

Roseokobaltjodid, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).J_6$.

Wird leicht als orangerother, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Fällen des Roseohydrats[2]) oder des

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 21.

[2]) Das. [2] **18**, 220.

Roseocarbonats[1]) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Auswaschen mit Weingeist. Zweckmässig neutralisirt man die alkalischen Lösungen oder übersättigt sie schwach mit Jodwasserstoffsäure bei solcher Verdünnung, dass das Jodid nicht gefällt wird, filtrirt von Spuren von Jodsilber und versetzt nun das Filtrat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Da das Salz keine Neigung zeigt, in Purpureosalz überzugehen[2]), so lässt man bis zur völligen Abscheidung stehen und erhält so das Salz als schweren, prächtig diamantglänzenden, dunkelrothen Niederschlag von kleinen Oktaëdern und unregelmässig sechsseitigen Tafeln (mit dem Bromid isomorph). Nach Decantation der Mutterlauge wird es mit Weingeist gewaschen. Es lässt sich übrigens auch ganz analog mit dem Bromide darstellen, nur mit Anwendung concentrirter Jodwasserstoffsäure. — Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° wird es nach einigen Minuten schwarz und giebt Joddämpfe ab, noch bevor das Wasser weggeht. Bei längerem Verweilen bei 100° wird es zuerst blaugrün, dann gewöhnlich gelb (etwa wie Quecksilberjodür) unter Verlust von über 50 Proc. an Gewicht. Auch bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich allmählich.

0,6325 Grm. (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Trocknen bei 100° u. s. w. 0,1788 Grm. $CoSO_4$.

0,3416 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,444 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
2Co	118	10,87	10,92
6J	762	70,17	70,03

Das Salz löst sich in Wasser mit der gewöhnlichen Farbe der Roseokobaltsalze, jedoch erheblich schwieriger als das Bromid. Die wässrige Lösung verhält sich gegen viele Reagentien wie das Nitrat. So gegen Bromwasserstoffsäure, Jodkalium, Ferridcyankalium und die analogen, unterschwefelsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, chromsaures und dichromsaures Kali. Aber verdünnte

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 236.

[2]) Das. [2] **25**, 94.

Schwefelsäure fällt Jodidsulfat $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\begin{matrix}J_2\\2SO_4\end{matrix}$.[1])

Kieselflusssäure giebt einen reichlichen, sehr fein zertheilten rothgelben Niederschlag, so dass die Flüssigkeit milchig erscheint; nach einiger Zeit setzt sich derselbe jedoch ab, als auch unter dem Mikroskop sehr kleine Oktaëder und sechsseitige Tafeln, die Jod enthalten, wie auch der aus dem Nitrat erhaltene Niederschlag Salpetersäure enthält. Wasserstoffplatinchlorid giebt eine braune Lösung, die sich bald unter Abscheidung von schwarzem Platinjodid zersetzt. Auch mit Wasserstoffgoldchlorid im Ueberschuss tritt bald Zersetzung ein; versetzt man dagegen überschüssige Jodidlösung vorsichtig mit verdünnter Goldlösung, so bildet sich ein seidenglänzender Niederschlag, der sich beim Stehen aus der braunen Flüssigkeit schmutziggelb absetzt und bei starker Vergrösserung als äusserst kleine Würfel oder quadratische Tafeln erscheint. Mit einem Gemisch von Wasserstoffplatinchlorid und verdünnter Schwefelsäure erzeugt das Jodid einen prachtvoll metallglänzenden, rothbraunen Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Tafeln (vergl. das Sulfatplatinchlorid unten) und dergl., mit einem Gemisch von Wasserstoffgoldchlorid und verdünnter Schwefelsäure einen schwarzen, deutlich krystallinischen, aus kleinen rectangulären, völlig undurchsichtigen Nadeln bestehend (vergl. das Sulfatgoldbromid). — Quecksilberchlorid fällt rothes Quecksilberjodid, im Ueberschuss von Roseojodid löslich.

Roseokobaltsulfat.

a. Saures. Nach Fremy[2]) erhält man das saure Roseosulfat beim Versetzen der mehrere Tage der Luft ausgesetzten, sehr dunkelbraunen ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat tropfenweise mit conc. Schwefelsäure, bis zu sehr stark saurer Reaction. Hierbei scheidet sich fast augen-

[1]) Von Krok (Lunds Univers. Årsskr. 7) und Gibbs (Proceed. Amer. Acad. 11, 13) beschrieben.

[2]) Ann. Chem. Phys. [3] 35, 298.

blicklich das saure Salz ab als kleine glänzende Prismen. Dasselbe sei leicht in Wasser löslich und enthalte 14,9 % Co, 20,9 NH_3, 48,3 SO_3, woraus Fremy die Formel $10NH_3$, Co_2O_3, $5SO_3$, $5H_2O$ berechnet. Auf dieselbe Weise erhielt Gentele[1]) das Salz in rhombischen, doch fast regulären Oktaëdern. Seine Analysen entsprechen sehr annähernd denen von Fremy.

In schroffem Widerspruch mit diesen Angaben erklären Gibbs und Genth[2]), dass das Salz, welches aus oxydirten ammoniakalischen Kobaltsulfatlösungen durch Vitriolöl gefällt wird, nur das normale Sulfat ist, was wiederholte Analysen gezeigt haben, und was ausserdem die Krystallform beweise. Braun[3]) erhielt gar keinen Niederschlag, als er die oxydirte ammoniakalische Kobaltsulfatlösung mit Vitriolöl versetzte.

Hiernach scheint es jedenfalls zweifelhaft, ob Fremy's saures Sulfat existire. Aber es muss doch bemerkt werden, dass Gibbs' und Genth's Hinzufügung: „as the crystalline form at once proves", mit Sicherheit andeutet, dass sie das Salz umkrystallisirt haben, denn beim Fällen scheidet das Salz sich in sehr kleinen unmessbaren Krystallen aus. Auch ist es nicht leicht möglich sich zu denken, dass Fremy und Genth ein Salz mit gegen 40 % anhängendem Vitriolöl analysirt haben sollten, obschon es zu bedauern ist, dass die knappe Form ihrer Mittheilungen gar keinen Aufschluss liefert über die Art und Weise, wie sie das Salz von der stark sauern Mutterlauge befreit haben. In der That habe ich Fremy's Salz wiederholt auf folgende Weise erhalten.

20 Grm. basisches Kobaltcarbonat werden unter Erwärmen in der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, die filtrirte Flüssigkeit durch ein wenig Wasser auf 100 Ccm. gebracht und in 200 Ccm. conc. Ammoniakflüssigkeit eingegossen, wo sich Alles klar auflöst. Nach

---

[1]) Dies. Journ. 69, 137.
[2]) Researches, S. 12.
[3]) Ann. Pharm. 138, 111.

48stündigem Durchleiten eines starken Luftstromes (wo sich anfangs etwas schwarzes krystallinisches Oxysalz abscheidet, das sich aber allmählich wieder löst) findet man die Gefässwände mit einer ziemlich festsitzenden Schicht kleiner braunrother Krystalle bekleidet.[1]) Das Filtrat beträgt etwa 225 Ccm., ist fast ohne Ammoniakgeruch und so dunkel schwarzbraun, dass es auch in einer Schicht von 0,5 Cm. fast ganz undurchsichtig erscheint. Diese mit Eis abgekühlte Flüssigkeit wird mit 100 Ccm. conc. Schwefelsäure tropfenweise und unter Umrühren versetzt, wodurch sich ein nach Ozon riechendes und Jodkaliumpapier sogleich bräunendes Gas, jedoch nur in geringer Menge, entwickelt und ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abscheidet, während die oben stehende Flüssigkeit sich tief violett färbt. Die letztere wird von den Krystallen möglichst scharf abgegossen, und dieselben auf einem Trichter, dessen Spitze mit einem kleinen Filter von feinem Platindrahtnetz versehen ist, trocken gesogen. Dann werden sie in ein Glas gebracht, mit absolutem Weingeist aufgerührt, welcher aus der noch anhängenden Mutterlauge einen leichten lila gefärbten Niederschlag ausscheidet, von welchem die Krystalle durch Schlemmen mit absolutem Weingeist befreit werden. Schliesslich werden sie mit absolutem Weingeist unter Saugen schnell völlig säurefrei gewaschen und dann sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Selbst Weingeist von 95 % zersetzt allmählich in normales Salz und freie Schwefelsäure, so dass es in einem so ausgeführten Versuche nicht gelang, selbst nachdem $1^1/_2$ Liter 95 proc. Weingeist zum Waschen vor der Saugpumpe verwendet waren, eine neutrale Waschflüssigkeit zu erhalten. Auch enthielt das so dargestellte Salz erheblich zu wenig Schwefelsäure (nach Trocknen neben Vitriolöl 45,92 %). Bei Anwendung von absolutem Weingeist wird die Waschflüssigkeit sehr schnell säurefrei und das Salz nach 12stündigem Stehen neben Vitriolöl vollständig trocken, ja, wie es

---

[1]) Das Salz wird auch von Gentele erwähnt und enthält nach einer vorläufigen Analyse von mir $(Co_2, 8\,NH_3)\begin{matrix}(OH)_2\\2\,SO_4\end{matrix}, 2\,H_2O$.

scheint, sogar ein wenig verwittert. Die Ausbeute an solchem Salze beträgt ca. 20 Grm.

Das frisch gefällte Salz zeigt die gewöhnliche Farbe der Roseokobaltsalze und erscheint unter dem Mikroskop ausschliesslich als kleine, rothgelbe, schlecht ausgebildete, oktaëdrische Krystalle. Neben Vitriolöl verliert das wie oben getrocknete Salz langsam (in etwa 240 Stunden) noch 5,5% Wasser. In diesem Zustande wurde es analysirt. Bei 100° verliert es noch eben so viel Wasser. Es ist jetzt halbgeschmolzen, auch nach dem Erkalten klebrig, in Wasser mit kirschrother Farbe sehr leicht löslich geworden und enthält nicht mehr Roseosalz, sondern etwas Luteosalz und andere noch unbekannte Verbindungen.

0,5239 Grm. (erste Darstellung)[1]) lieferten beim schwachen Glühen 0,1918 Grm. $CoSO_4$ (befeuchtet mit H_2SO_4 und wieder schwach geglüht 0,1919 Grm.).

0,4494 Grm. verloren bei 100° 0,0262 Grm.

0,5004 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,7243 Grm. $BaSO_4$.

0,4508 Grm. gaben 0,1655 Grm. $CoSO_4$.

0,5264 Grm. lieferten 0,7600 Grm. $BaSO_4$.

0,5007 Grm. (2. Darst.)[2]) gaben 0,1829 Grm. $CoSO_4$.

0,4566 Grm. lieferten 0,1667 Grm. $CoSO_4$.

0,4790 Grm. verloren bei 100° 0,0262 Grm.

0,4932 Grm. gaben 0,7181 Grm. $BaSO_4$.

Da das Salz unzweifelhaft (s. unten) ein Roseosalz ist, enthält hiernach das neben Vitriolöl vollständig getrocknete:

$$3\,[(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).6\,SO_4H],\,(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,SO_4,\,3\,H_2O,$$

das nur zwölf Stunden neben Vitriolöl getrocknete enthält noch elf Mol. Wasser, welche neben Vitriolöl langsam entweichen.

---

[1]) Mit 95procentigem Weingeist geschlemmt, mit absolutem gewaschen.

[2]) Ausschliesslich mit absolutem Weingeist behandelt.

Neben Vitriolöl.		Rechnung.	Gefunden.			
$40NH_3$	680	20,09	—	—	—	—
$8Co$	472	13,95	13,95	13,97	13,90	13,90
$21SO_3$	1680	49,65	49,70	49,57	50,00	—
$12O$	192	5,67	—	—	—	—
$10H_2O$	180	5,32	—	—	—	—
$10H_2O$	180	5,32	5,70	—	5,40	—
	3384	100,00				
Neben Vitriolöl entweichen:						
$11H_2O$	198	5,52	5,40	—	5,54	—

Das Salz ist offenbar weit leichter löslich als das normale, denn 4 Grm. lösten sich fast vollständig in 50 Ccm. Wasser. Die Löslichkeit kann aber nicht bestimmt werden, weil das Salz durch Wasser in normales Salz und freie Säure zersetzt wird. Uebrigens giebt die Lösung alle dieselben Reactionen wie das normale Salz. Wird die verdünnte Lösung mit Weingeist versetzt, so scheidet sich reines normales Salz ab, während die überschüssige Säure gelöst bleibt. Die spärlichen Aufschlüsse Fremy's über das Verhalten des sauren Salzes kann ich sämmtlich bestätigen.

b. Normales. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3SO_4, 3H_2O$. — Das Salz ist zuerst von Fremy beschrieben, der es bei freiwilligem Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von *a* erhielt, aber nur 3 Mol. Wasser in demselben annahm; später und ausführlicher von Gibbs und Genth, welche es durch Umkrystallisation von *a* erhielten und die Fremy'sche Formel rücksichtlich des Wassergehaltes berichtigten. Sowohl Fremy als Gibbs und Genth beschreiben das Salz als quadratisch und in kaltem Wasser schwer löslich. Braun, dem es nicht gelang, das saure Salz aus der oxydirten Lösung durch Vitriolöl abzuscheiden, erhielt auf anderem Wege ein Salz von derselben Zusammensetzung wie die des Salzes von Gibbs und Genth, das aber in Wasser sehr leicht löslich war mit tief kirschrother Farbe.[1]) Ein solches leichtlösliches

[1]) Auch andere leicht lösliche Sulfate mit 3 und 4 H_2O beschreibt Braun (Ann. Chem. Pharm. **138**, 112 f.) kurz, jedoch ohne die in Folge der Darstellungsweise höchst erwünschten Garantien für ihre Reinheit zu geben. Vortmann (Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1458 und

Sulfat war indessen schon von Gibbs und Genth kurz erwähnt worden, und Gibbs hat später die Derivate desselben sowie Verbindungen, die einem gelben Sulfat von derselben Zusammensetzung entsprechen, ausführlicher beschrieben. Keine von diesen leichtlöslichen Salzen habe ich in einem Zustande erhalten können, der einigermaassen ihre Reinheit verbürgte. Ich werde möglicherweise später meine betreffenden Untersuchungen mittheilen und mich hier an das quadratische, schwerlösliche Salz halten, welches in der That ein Roseosalz ist, den übrigen Salzen der Reihe entspricht, aus denselben durch einfache Doppelzersetzungen erhalten und in andre Roseosalze leicht übergeführt werden kann.

Zur Darstellung wendet man vortheilhaft eines der folgenden Verfahren an. 1) Man stellt sich aus 5 Grm. Chlorpurpureochlorid auf die unten beim Roseoorthophosphat (S. 85) angegebene Weise eine Lösung von Roseocarbonat dar, füllt dieselbe auf 500 Ccm. auf und versetzt sie mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure. Scheidet sich hierbei eine Spur Chlorsilber ab, wird sogleich filtrirt, gewöhnlich ist es aber unnöthig. Verdunstet man die Lösung neben Vitriolöl, so erhält man das Salz in schönen grossen Krystallen; aus der Mutterlauge lässt sich das noch gelöste durch in Antheilen zugesetzten Weingeist abscheiden. Auch lässt sich das Salz sogleich aus der Lösung so abscheiden. Die Ausbeute ist sehr annähernd die berechnete. Das Salz ist sogleich rein, kann aber aus Wasser von 50°—60° umkrystallisirt werden. Die Mutterlauge von den beim Erkalten und Stehen abgeschiedenen Krystallen wird zweckmässig neben Vitriolöl verdunstet. — 2) Aus Fremy's saurem Salze auf die oben (S. 72) angegebene Weise. — 3) Als Nebenprodukt bei der Darstellung von saurem Sulfatopurpureokolbaltsulfat, einem Salze, das ich in Kurzem beschreiben will.

1459) giebt ebenfalls die Analysen zwei leicht löslicher „Decaminroseosulfate" von Kobalt mit 5 und 4 H_2O, aber ohne von der Darstellungsweise oder den sonstigen Eigenschaften derselben etwas mitzutheilen.

Die Analysen zeigen, dass das Salz, wie Gibbs und Genth angeben, 5 Mol. Wasser enthält.

0,5346 Grm. (nach (1); lufttrocken) ergaben 0,2487 Grm. = 46,52 Proc. $CoSO_4$ (Rechn. 46,55).

0,4941 Grm. (nach (2); desgl.) lieferten 0,2302 Grm. = 46,59 Proc. $CoSO_4$.

0,4882 Grm. (nach (3); desgl.) gaben 0,2281 Grm. = 46,72 Proc. $CoSO_4$.

Gibbs[1]) hat gefunden, dass 1 Thl. Salz sich bei 27° in 58 Thln. Wasser auflöst. Meine Versuche, die sich auf 3 aufeinander folgende Anschüsse des nach (1) dargestellten Salzes beziehen, haben Folgendes ergeben.

32,935 Grm. bei 20,2° gesättigter Lösung lieferten nach Eindampfen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Abrauchen auf der Asbestplatte und nachherigem schwachen Glühen 0,1818 Grm. $CoSO_4$ oder 1 Thl. Salz löst sich bei 20,2° in 83,5 Thln. Wasser.

31,861 Grm. bei 23,0° gesättigter Lösung lieferten 0,2021 Grm. $CoSO_4$ oder 1 Thl. Salz löst sich bei 23° in 72,4 Thln. Wasser.

33,1765 Grm. bei 17,2° gesättigter Lösung gaben 0,1621 Grm. $CoSO_4$ oder 1 Thl. Salz löst sich bei 17,2° in 94,6 Thln. Wasser.

Führt man die Temperaturen als Ordinaten, die zur Lösung von 1 Thl. Salz nöthigen Mengen Wasser als Abscissen auf, so wird dieses kurze Stück der Curve annähernd eine gerade Linie, auf welche auch die Bestimmung von Gibbs fällt.

Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen mehrere Reagentien wie das Nitrat. So liefert sie mit mehreren Vol. conc. Salpetersäure bald einen voluminösen rothen Niederschlag von deutlichen Nadeln, häufig zu vier- und sechsstrahligen Sternen unter Winkeln von annähernd 60° und 120° vereinigt. Wie das Nitrat verhält sich das Sulfat auch gegen verdünnte Salzsäure, verdünnte und conc. Bromwasserstoffsäure, conc. Jodwasserstoffsäure (in grösserer Menge), Quecksilberchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Natriumdithionat, Natriumpyro- und -orthophosphat, Ammoniumoxalat und Ferridcyankalium. Dagegen liefert das Sulfat mit wenig verdünnter Jodwasserstoffsäure: das Jodidsulfat; mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich das Sulfatplatinchlorid als rothgelben, prächtig seideglänzenden Niederschlag;

[1]) Amer. Acad. Proceed. 11, 12.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht; viel conc. Salzsäure liefert wegen der grösseren Verdünnung erst nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag von Roseochlorid, das unter der sauren Flüssigkeit bald in Chlorpurpureochlorid übergeht; Kaliumchromat fällt nicht, sondern färbt die Lösung dunkler, nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag von ziemlich grossen, wesentlich rectangulären, aber etwas unregelmässig ausgebildeten Tafeln ab, daneben aber auch Rosetten von sehr kleinen und undeutlichen Krystallen; Kaliumdichromat fällt nicht sogleich, sondern beim Stehen einen braunen voluminösen Niederschlag von undeutlichen Krystallwarzen. Das Verhalten ist somit wahrscheinlich wie bei dem Nitrat[1]), nur etwas modificirt wegen der grösseren Verdünnung der Sulfatlösung.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl sehr langsam (anfangs nur 0,1 % in 24 Stunden, schliesslich noch viel weniger) 2,5 Mol. Wasser (Rechn. 6,75 %; gef. in zwei Präparaten 6,94, 6,82), dann nichts mehr, selbst nach Wochen. In einem verschlossenen Wassertrockenschrank, dessen Temperatur constant 99° war, verlor das Salz, nach je einer Stunde gewogen, im Ganzen 3,68, 6,01, 7,63, 8,20, 8,31, 8,30, 8,32 % ($3H_3O = 8{,}11$); hiernach ist das Salz noch wesentlich unverändert, löst sich schwer in Wasser und zeigt alle Reactionen des Roseosulfats. Aber in einem Lufttrockenschrank, so eingerichtet, dass ein Luftstrom über den erhitzten Gegenstand streicht, verlor das Salz bei 98° nach je einer Stunde im Ganzen 9,63, 11,06, 11,11, 11,09 % und dann in 8 Stunden nur noch 0,1 %. Hier verliert es somit 4 Mol. Wasser (Rechn. 10,81 %) und ist jetzt nicht mehr Roseosalz, denn 0,5 Grm. so getrocknetes Salz lösten sich mit tief kirschrother Farbe in wenig mehr als 1 Ccm. kaltem Wasser; es enthält dagegen Spuren von Luteosulfat und möglich noch andere Verbindungen, scheint aber hauptsächlich aus normalem Sulfatopurpureokobaltsulfat, einer später zu beschreibenden Verbindung, zu bestehen. Auch hieraus

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 286.

ist die wesentliche Bedeutung der 2 Mol. Wasser für die Constitution der Roseosalze ersichtlich. Wird das Salz längere Zeit auf 105°—110° erhitzt, so verliert es, wie viele Versuche gezeigt haben, 12,0 bis 12,2 % ($4^1/_2 H_2O = 12{,}16$). Der Umstand, dass das Salz so neben Vitriolöl $2^1/_2$, bei 110° $4^1/_2$ Mol. Wasser verliert, deutet an, dass die Formel verdoppelt werden muss. Auch andere Verhältnisse weisen auf dasselbe hin. Der Wassergehalt dieses Salzes entspricht nicht der allgemeinen Regel, dass die Roseosalze 2 Mol. Wasser weniger als die entsprechenden Luteosalze enthalten. Sowohl Roseo- wie Luteosulfat enthalten 5 Mol. Wasser. Zudem ist das Roseosulfat schwerer löslich als das Lutrosalz, während sonst immer das Umgekehrte stattfindet. Auch diese Anomalie wäre wohl mit der Auffassung verständlich, dass die Formel des Roseosalzes zu verdoppeln sei. Hierzu kommt aber noch ein Umstand, der mir von grösserem Gewicht scheint. Das längere Zeit auf 110° erhitzt gewesene Roseosalz ist in einer sehr merkwürdigen Weise verändert worden. Kaltes Wasser löst es wohl theilweise leicht, und die Lösung enthält u. a. Sulfatpurpureokobaltsulfat; aber es bleibt ein erheblicher blauvioletter, amorpher Rückstand. Wird derselbe mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser nur noch schwach blauviolett erscheint, dann mit Weingeist gewaschen uud an der Luft getrocknet, so besteht er aus einem blauvioletten Doppelsalze von Luteokobaltsulfat mit einem Tetraminsulfat:

$$(Co_2, 8NH_3).3SO_4, (Co_2, 12NH_3).3SO_4, 6H_2O,$$

was ich jetzt zeigen will. Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser mit schwach blauvioletter Farbe. Die Lösung ist so verdünnt, das Chlorbarium nicht sogleich, sondern nur nach einem Augenblick Niederschlag in der kalt gesättigten Lösung hervorbringt. Beim Stehen und schneller beim Erwärmen ändert die Lösung ihre Farbe und wird gelbroth. Die so veränderte Lösung enthält freies Luteosulfat, die ursprüngliche aber keins. Wird die letztere mit Weingeist versetzt, so fällt das amorphe blauviolette Salz unverändert; die roth gewordene Lösung scheidet dagegen so Luteosulfat ab. Dass das Salz in frisch und kalt gesättigter Lösung sich als ein-

heitliches verhält, zeigt sich besonders durch sein Verhalten gegen Wasserstoffplatinchlorid. Damit liefert nämlich die Lösung sehr bald einen verhältnissmässig reichlichen grauen oder bräunlich grauen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop ausschliesslich aus verästelten kleinen undeutlichen Nadeln bestehend erscheint. Erinnert man sich nun, dass Luteokobaltsulfat mit Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich ganz vollständige Fällung von glänzenden, goldgelben, hexagonalen Tafeln erzeugt (vergl. Luteochromsulfatplatinchlorid)[1]), so ist es klar, dass das violette Salz keine merkbare Spur freien Luteosulfats enthalten kann, was auch bei der verhältnissmässig grossen Löslichkeit des letzteren Salzes unmöglich sein würde. Andere Reagentien trennen dagegen das violette Sulfat in Luteo- und Tetraminsalz. So giebt die frisch gesättigte Lösung mit Natriumpyrophosphat sehr bald gelbe, glänzende, sechsseitige Tafeln von $(Co_2, 12NH_3).2P_2O_7Na_2 21H_2O$; überschüssiges Natriumquecksilberchlorid scheidet blassgelbes, fast weisses voluminöses Salz $(Co_2 12NH_3).(HgCl_3)_6, 2H_2O$ aus. Umgekehrt liefert Natriumdithionat mit der frisch bereiteten Lösung beim Schütteln bald einen violetten krystallinischen Niederschlag, ausschliesslich aus kleinen dünnen rhomboïdalen Tafeln bestehend (Tetraminsalz), während die obenstehende Flüssigkeit gelblich ist und mit Natriumpyrophosphat und Natriumquecksilberchlorid Luteosalzreaction zeigt. Uebergiesst man das lufttrockne violette Sulfat mit conc. Salzsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser, so scheidet sich fast sogleich ein gelbes Salz in reichlicher Menge ab, während die obenstehende Flüssigkeit blauviolett erscheint. Die letztere entfärbt sich nach Abfiltriren und 24stündigem Stehen fast vollständig unter Abscheidung blauvioletter Oktaëder, welche, nach Abgiessen der Salzsäure, Waschen mit Weingeist und Luftrocknen sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich zeigen (Chlorotetraminchlorid). Das gelbe Salz, zuerst mit halbverdünnter Salzsäure schwefelsäurefrei, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, ist in Wasser leicht löslich und zeigt

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 26.

alle Reactionen des Luteokobaltchlorids (welche vollständig denen des Luteochromchlorids[1]) entsprechen), so mit Salpetersäure, Wasserstoffplatinchlorid für sich und mit Schwefelsäure, Ferridcyankalium, Natriumpyrophosphat, Natriumphosphat mit Ammoniak u. s. w. Andererseits löst sich das violette Sulfat beim Stehen in kalter conc. Schwefelsäure, und aus dieser Lösung setzen sich beim Zutropfen von conc. Salzsäure unter Abkühlung, so lange noch Aufschäumen stattfindet, und beim 24stündigen Stehen grüne prismatische Krystalle von Praseokobaltchlorid oder -chloridsulfat ab, während die obenstehende Flüssigkeit bräunlichgelb ist (Luteochloridsulfat). Nach Abgiessen der letzteren, Waschen der grünen Krystalle mit conc. Salzsäure, dann mit absolutem Alkohol und Lufttrocknen, zeigten sie sich schwer in Wasser löslich mit grüner, bald in Violett sich ändernder Farbe. Die frisch bereitete Lösung, in kalte conc. Bromwasserstoffsäure einfiltrirt, schied sehr bald Krystalle ab von der Farbe des Schweinfurtergrüns und unter dem Mikroskop ausschliesslich aus kleinen kurzen, schief abgeschnittenen und scharf ausgebildeten Prismen bestehend, nicht von Praseokobaltbromid zu unterscheiden.

Das lufttrockne Salz verliert alles Wasser neben Vitriolöl; das so getrocknete giebt bei 100° nur unerhebliche Spuren ab und verändert dabei sein Ansehen nicht.

0,2274 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0190 Grm. H_2O und hinterliessen beim schwachen Glühen 0,1121 Grm., nach Befeuchten mit conc. Schwefelsäure und erneutem Glühen 0,1123 Grm. $CoSO_4$.

0,2171 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stdn. neben Vitriolöl 0,0170 Grm., in noch 24 Stunden im Ganzen 0,0178 Grm., dann bei 100° nur noch 0,0004 Grm., und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2431 Grm. $BaSO_4$.

0,2472 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stdn. neben Vitriolöl 0,0204 Grm., in noch 24 Stunden im Ganzen 0,0207 Grm., bei 100° nur noch 0,0005 Grm. und ergaben 49 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 15,9° und 750,8 Mm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 13.

Bei 100°	Rechnung.		Gefunden.		
10 N	140	24,31	—	—	24,7
30 H	30	5,21	—	—	—
2 Co	118	20,49	20,5	—	—
3 O	48	8,33	—	—	—
3 SO_3	240	41,67	—	41,9	—
(Co_2, 10 NH_3) . 3 SO_4	576	100,00			
Rechn. für 3 H_2O im gewäss.	54	8,57	8,36	8,37	8,58

Abgesehen vom Wassergehalt ist das Salz somit mit Roseokobaltsulfat isomer; aber sein oben beschriebenes Verhalten zeigt zweifellos, dass seine Formel verdoppelt werden muss, weil es sich so ungemein leicht in Tetramin- und Luteosalz zerlegt.

Roseokobaltsulfatplatinchlorid,

$$(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2)\begin{matrix}\cdot 2\,SO_4\\ \cdot PtCl_6\end{matrix}.$$

Gibbs[1]) hat früher zwei wasserfreie Salze von dieser Zusammensetzung beschrieben. Dieselben deriviren aber von zwei besonderen Modificationen des Roseosulfats, welche ich jedoch bisher nicht unter den Händen gehabt habe; das gewöhnliche Roseosulfat liefert dagegen das obige Salz. Zweckmässig löst man 2 Grm. reines krystallisirtes Roseosulfat unter Zerreiben in 200 Ccm. kaltem Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure und filtrirt zu der klaren Lösung eine solche von 3,5 Grm. $H_2PtCl_6, 6\,H_2O$ (wenig mehr als 2 Mol.), wonach sich das Salz sogleich abscheidet als glänzende, rothgelbe, sechsseitige Tafeln, deren Gestalt ich früher[2]) beschrieben habe. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen, das fast nichts löst, und an der Luft getrocknet.

Neben Vitriolöl verliert es nur wenig hygroskopisches Wasser, und das so getrocknete verliert bei 100° in mehreren Tagen nur 0,2 bis 0,3 %.

[1]) Proceed. Amer. Acad. **11**, 18, (1876).
[2]) Dies. Journ. [2] **20**, 121.

0,5403 Grm. (bei 100°) gaben nach vorsichtigem Rösten, Befeuchten mit Schwefelsäure und schwachem Glühen 0,2948 Grm. Pt + $CoSO_4$, woraus 0,1140 Grm. Pt erhalten wurden.

0,5725 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,294 Grm. $BaSO_4$ und 0,2177 Grm. Co_6O_7 + Pt, welche in 0,3135 Grm. Pt + $CoSO_4$ verwandelt wurden, worin ich 0,1205 Grm. Pt fand.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	12,77	12,74	12,83
1 Pt	195	21,10	21,10	21,05
$2SO_3$	160	17,30	—	17,63

Im Anschluss an dieses Salz bemerke ich von dem entsprechenden Roseochromsulfatplatinchlorid, dass es ganz analog zusammengesetzt ist, somit auch $2OH_2$ enthält. Wenn ich selbst[1]) und Christensen[2]) früher durch unsere Analysen uns berechtigt glaubten anzunehmen, dasselbe sei wasserfrei, so rührt dies von verschiedenen Schwierigkeiten bei der Darstellung desselben in reinem Zustande her. Aus dem auf gewöhnliche Weise schwer ganz rein zu erhaltenden Roseochromchlorid oder -sulfat das Salz rein darzustellen, scheint unmöglich, aber selbst aus einer beim Kochen des Chloropurpureochromchlorids mit Wasser und wenig Salzsäure erhaltenen Roseochloridlösung gelingt es nur das Salz rein darzustellen, wenn man dasselbe mit Weingeist wäscht und es dann sogleich neben Vitriolöl trocknet. Denn das mit Wasser gewaschene und lufttrockne Salz schliesst, wegen seiner blättrigen Gestalt, Feuchtigkeit ein, welche langsam eine zersetzende Wirkung ausübt. Von der entsprechenden Bromverbindung bemerkte schon Christensen[2]) ausdrücklich, dass sie beim Stehen mit kaltem Wasser zersetzt wurde.

Zur Darstellung erhitzt man 2 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 200 Ccm. Wasser und 5 Ccm. halbverdünnter Salzsäure schnell zum Kochen und lässt die Lösung unter Umrühren ein paar Minuten sieden. Nach freiwilligem Erkalten und 24stündigem Stehen zeigt die Lösung die rothgelbe Farbe der Roseochromsalze und hat etwas Chloropur-

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 121.
[2]) Das. **23**, 42.

pureochlorid abgeschieden. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 3 Grm. $H_2PtCl_6, 6H_2O$ in 100 Ccm. Wasser versetzt, wo sich sehr bald etwas abnorm ausgebildetes Chloropurpureochromplatinchlorid[1]) abscheidet. Das Filtrat hiervon liefert auf Zusatz von 20 Ccm. normaler Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag des gesuchten Salzes in rothgelben, prächtig goldglänzenden Tafeln, deren Gestalt früher beschrieben wurde.[2]) Sie werden einmal mit Wasser (denn die Mutterlauge wird durch Weingeist gefällt), dann mit verdünnter, schliesslich mit starkem Weingeist säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 2,1 Grm.

Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verliert nichts bei zweitägigem Stehen in trocknem Vacuum. Nunmehr auf 105° erhitzt, verliert es in 24 Stunden 2 Mol. Wasser, dann in 4 Stunden bei 105° nichts mehr, aber bei fortgesetztem Verweilen bei dieser Temperatur verliert es in je 24 Stunden 0,2 bis 0,4 % an Gewicht unter langsamer Zersetzung und wird dabei allmählich mehr grünbraun.

0,5861 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stunden bei 105° 0,0235 Grm., in noch 4 Stunden nichts, und lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,1264 Grm. Pt und 0,2952 Grm. $BaSO_4$.

0,5388 Grm. (neben Vitriolöl im Vacuum getr.) verloren in 24 Stunden bei 105° 0,0209 Grm., in noch 4 Stunden nichts, bei fortgesetztem Verweilen bei 105° in 14 Tage noch 0,0104 Grm., ohne dass der Verlust constant wurde. Beim vorsichtigen Rösten, schliesslich vor dem Gebläse, wurden 0,2063 Grm. Cr_2O_3 + Pt erhalten, worin 0,1154 Grm. Pt.

	Rechnung.		Gefunden.	
2Cr	105	11,52	—	11,58
Pt	195	21,42	21,57	21,42
$2SO_3$	160	17,56	17,30	—
$2H_2O$	36	3,95	4,01	3,88

Auch das entsprechende Roseorhodiumsulfatplatinchlorid enthält 2 Mol. Wasser.

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 118.

[2]) Das. **20**, 121.

Roseokobaltsulfatgoldchlorid,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot{}^{2SO_4}_{2AuCl_4}$$

Von den S. 72 erwähnten zwei eigenthümlichen Modificationen des Roseokobaltsulfats, der leichtlöslichen und der gelben, hat Gibbs[1]) zwei Salze von obiger Zusammensetzung beschrieben, aber mit $4H_2O$. Aus dem gewöhnlichen Roseochlorid habe ich obiges Salz erhalten durch Auflösen von 1,4 Grm. reinen Roseochlorids in 50 Ccm. Wasser, Versetzen mit 50 Ccm. Wasserstoffgoldchloridlösung (1 Ccm. = 0,025 Au), die ohne fällende Wirkung sind, und dann mit 10 Ccm. normaler Schwefelsäure, welche sofort einen reichlichen, orangerothen, ziemlich grosskrystallinischen Niederschlag erzeugen, mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist zu waschen, welch' letzterer ohne Einwirkung ist, und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als rectanguläre Prismen, häufig durch Domaflächen allseitig zugeschärft und häufig staurolithartig verwachsen. Bei gewisser Dicke schwach dichroïtisch (|| rosenroth mit einer violetten Nuance, + schwach grünlichgelb).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5215 Grm. (bei 100° getr.) lieferten bei vorsichtigem Glühen 0,3058 Grm. Au + $CoSO_4$, welche nach Behandeln mit SO_2 und H_2SO_4 0,308 Grm. wogen, und worin 0,1707 Grm. Au gefunden wurden.

0,5577 Grm. (aus warmem, schwach schwefelsaurem Wasser umkrystallisirt; bei 100° getr.) lieferten wie oben 0,3281 Grm. und 0,329 Grm. Au + $CoSO_4$, worin 0,1835 Grm. Au.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	9,89	9,94	9,90
2 Au	393	32,95	32,73	32,90
$2SO_3$	160	13,41	13,48	13,42

Roseokobaltsulfatgoldbromid,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot{}^{2SO_4}_{2AuBr_4}$$

Löst man 1,8 Grm. reines Roseokobaltsulfat in 200 Ccm. Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure unter

[1]) Proceed. Amer. Acad. 11, 17, 18.

schwachem Erwärmen und versetzt nach vollständigem Erkalten mit 35 Ccm. einer Lösung von reinem $HAuBr_4$ (1 Ccm. = 0,030 Grm. Gold), so entsteht sogleich eine fast vollständige Fällung des fraglichen Salzes in metallglänzenden, bronzebraunen Nadeln, unter dem Mikroskop rectangulär, häufig staurolithartig verwachsen, und sehr stark dichroïtisch (|| dunkel blauviolett, fast undurchsichtig, + hellgelb). Nach scharfer Decantation wäscht man einmal mit halbverdünntem, dann mit starkem Weingeist. Ausbeute 3,9 Grm. (Rechnung 4,19).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5593 Grm. ergaben bei vorsichtigem Glühen 0,2542 Grm. Au + $CoSO_4$, die, mit H_2SO_4 befeuchtet und wieder schwach geglüht, 0,2540 Grm. wogen. Darin wurden 0,142 Grm. Au gefunden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Co	118	7,62	7,63
2 Au	393	25,38	25,29
$2SO_3$	160	10,33	10,34

Mit den zwei letzterwähnten ganz analoge Salze erhält man aus Roseochrom[1]), Roseorhodium, Luteochrom[2]) und Luteokobalt. Besonders zeigen die Bromverbindungen in allen Reihen auch denselben ausgezeichneten Dichroïsmus.

Roseokobaltorthophosphate.

a. Basisches. $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2)\cdot\begin{matrix}(OH)_2\\2PO_4H\end{matrix}, 2H_2O.$

Erwärmt man 5 Grm. Nitratopurpureokobaltnitrat mit 50 Ccm. Wasser und 50 Ccm. verdünntem Ammon, bis alles gelöst ist, und versetzt das schön kirschrothe Filtrat, welches basisches Roseonitrat enthält, nach dem Erkalten mit gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden, allmählich wie das Ammoniak verdunstet, obiges Salz ab in centimeterlangen, gerade abgeschnittenen, schön glänzenden dunkelrothen Prismen, bis-

[1]) Christensen, dies. Journ. [2] 23, 36.
[2]) Das. 30, 25, 26.

weilen kreuzweise verwachsen, und in Wasser fast unlöslich. Mit kaltem Wasser zu spülen und zwischen Papier und an der Luft zu trocknen.

Neben Vitriolöl verlieren sie ziemlich langsam, zuletzt sehr langsam 4 Mol. H_2O; bei 100° verlieren sie schon in ein paar Stunden dieselbe Wassermenge, dann auch in 24 Stunden nicht mehr. Hieraus könnte geschlossen werden, dass das Salz normal wäre: $(Co_2, 10\,NH_3, 2OH_2).2PO_4, 4H_2O$. Weil es aber schon in der Kälte Ammoniak aus Chlorammonium austreibt, halte ich es für wahrscheinlicher, dass es derselben Reihe von basischen Salzen gehört, wie das von mir früher beschriebene Dithionat.[1]) Denn bei letzterem ist keine andere Auffassungsweise möglich. Man muss dann annehmen, dass diese basischen Salze ganz wie andere Roseosalze beim Verlust der 2 Mol. Constitutionswasser in Purpureosalze (in casu Hydroxylopurpureosalze) übergehen. Und wie andere Purpureosalze beim Behandeln mit Basen in basische Roseosalze übergehen, so ist dies hier der Fall, schon beim Behandeln mit Wasser, eben weil die Hydroxylopurpureosalze selbst einen ausgeprägten basischen Charakter haben.

Dass das Salz ein Roseosalz ist, geht daraus hervor, dass es sich in salzsaurem Wasser leicht auflöst, und dass diese Lösung mit pyrophosphorsaurem Natron, Ferridcyankalium u. s. w. die bekannten Reactionen giebt.

0,4025 Grm. (an der Luft getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0496 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2016 Grm. blaue Pseudomorphosen, welche nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1087 Grm. Co_3O_7 und 0,1515 Grm. $Mg_2P_2O_7$ lieferten.

0,5134 Grm. (desgl.) verloren bei achttägigem Stehen neben Vitriolöl 0,0594 Grm., dann in 24 Stunden bei 110° nur noch 0,0035 Grm., im Ganzen somit 0,0629.

	Rechnung.		Gefunden.	
$2Co$	118	20,14	20,51	—
P_2O_5	142	24,23	24.18	—
$4H_2O$	72	12,29	12,32	12,25
$Co_3P_2O_7$	292	49,83	50,09	—

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 418.

b. $^2/_3$-Gesättigtes, $(Co_2, 10\,NH_3, 2\,OH_2).3\,PO_4H, 4\,H_2O$.

Reibt man 5 Grm. Chloropurpureokobaltchlorid mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Silbercarbonat (aus 20 Grm. Silbernitrat) und Wasser zusammen und lässt das Gemisch 48 Stunden im Dunkeln stehen, so ist alles Purpureosalz in Roseocarbonat umgebildet. Nach Filtriren und Auswaschen bis zu 200 Ccm. hat man alles Kobalt in dieser Gestalt in Lösung. Wird die letztere nun mit der berechneten Menge zehnprocentiger Phosphorsäure versetzt, so entsteht sogleich eine Trübung, von öligen Tropfen des Roseophosphats, zuweilen auch von Spuren von Chlorsilber herrührend. Das Filtrat giebt nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte einen reichlichen grosskrystallinischen Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskop sehr an das entsprechende Luteokobaltsalz erinnern, und dessen Farbe die des Roseokobaltsulfats ist. Ausbeute 4,5 Grm.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren. Bei 100° giebt es in wenigen Stunden 5 Mol. Wasser ab und wird blauviolett, aber es fährt fort an Gewicht zu verlieren, obwohl der Gewichtverlust sehr langsam fortschreitet (mit kaum 0,2 % in 24 Stunden). Das entwässerte Salz ist nicht mehr Roseosalz. Mit wenig kaltem Wasser übergossen, zerfliesst es zu dunkelviolettem, fast schwarzem Syrup, von welchem der grössere Theil sich mit blauvioletter Farbe beim Schütteln mit Wasser auflöst. Letztere Lösung wird durch Wasserstoffplatinchlorid nicht gefällt; beim Kochen mit Salzsäure wird aber fast alles Kobalt als Chloropurpureochlorid abgeschieden.

Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser[1]), etwas leichter in heissem, wo das ungelöste zu einer klebrigen, röthlichbraunen Masse schmilzt, welche beim Erkalten spröde und hellroth wird. In dieser eigenthümlichen Beziehung verhalten sich das analoge Rhodiumsalz und das entsprechende Luteokobaltsalz ähnlich. In salzsaurem Wasser

[1]) Sonderbar genug werden weder Roseokobaltsulfat noch das so sehr leicht lösliche Chlorid durch gewöhnlich-phosphorsaures Natron gefällt.

löst sich das Salz leicht, und diese Lösung zeigt die gewöhnlichen Reactionen der Roseosalze.

0,5686 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0767 Grm., in noch 3 Tagen 0,0103 Grm., in noch 1 Tag 0,0008 Grm., in noch 15 Tagen 0,0140 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,3014 Grm. $4CoO, 3P_2O_5$.

0,5033 Grm. (desgl.) verloren in 3 Stunden bei 100° 0,0659 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2675 Grm.

0,4048 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda u. s. w. 0,1854 Grm. $CoSO_4$ und 0,1980 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5142 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2351 Grm. $CoSO_4$ und 0,2506 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5070 Grm. (desgl.) ergaben 0,2688 Grm. Glührückstand.

	Rechnung.		Gefunden.		
$2Co$	118	17,25	17,43	—	17,40
$1\frac{1}{2}P_2O_5$	213	31,14	31,29	—	31,18
$5H_2O$	90	13,16	13,49	13,09	—
$2CoO, 1\frac{1}{2}P_2O_5$	363	53,07	53,03	53,15	53,02

Roseokobaltpyrophosphate.

a. Natrium-Roseokobaltpyrophosphat, $(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).2P_2O_7Na, 23H_2O$.

Dieses Salz ist zuerst von Braun dargestellt, später von Gibbs untersucht, welche beide den Natrongehalt übersahen. Zusammensetzung und Eigenschaften habe ich[1]) festgestellt und auch bewiesen, dass das Salz ein Roseosalz ist, während Gibbs es für ein Purpureosalz hielt, und Braun zwischen Roseo- und Purpureosalze keinen Unterschied machte. Noch bevor meine Mittheilung gedruckt vorlag[2]), beschrieb Porumbaru[3]) von neuem dasselbe Salz. Auch er nennt es ein Purpureosalz, und auch er übersieht den Natrongehalt. Er schreibt ihm die Formel $(Co, 5NH_3).P_2O_7, 13H_2O$ zu und stellt es beim Erkalten und Stehenlassen einer warmen ammoniakalischen, mit etwas Salmiak und mit überschüssigem pyrophosphorsauren Natron versetzten Lösung von Chloro-

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 252 ff.

[2]) Sie war aber damals schon an die Reaction dieses Journals eingesandt.

[3]) Compt. rend. **91**, 934.

purpureokobaltchlorid dar, wo es sich in fast hexagonalen Prismen abscheidet. Dass sich so obiges Salz bildet, davon habe ich mich vergewissert; zudem stimmen die analytischen Angaben Porumbaru's genau mit den meinigen, und zwar besser mit meiner Formel, als mit der seinigen. Nur der Glührückstand ist nach den zwei Formeln ein ganz verschiedener; aber denselben hat Porumbaru eben unterlassen zu bestimmen.

	Rechnung nach Porumbaru.	Gefunden v. Porumb.	Gefunden von mir.		Rechnung nach mir.
NH_3	15,40	15,30	—	—	15,02
Co	10,69	10,70	10,61	10,52	10,42
P_2O_5	25,72	25,11	25,48	25,11	25,09
Glührückst.	39,31	—	43,51 (Mittel)		43,81
Na_2O	—	—	5,27	5,59	5,49

In dem nach Porumbaru dargestellten Salz fand ich den Glührückstand = 43,4 und 43,6 Proc., jedoch habe ich dasselbe zuerst gereinigt durch Umkrystallisation aus Ammon nach der von mir (l. c.) angegebenen Weise, weil es sonst ein wenig Luteosalz enthält. Zur Erklärung der für ein pyrophosphorsaures Salz ganz sonderbaren Formel hat Porumbaru eine eigenthümliche Hypothese aufgestellt, zufolge welcher $Co, 5\,NH_3$ tetravalent, $(Co, 5\,NH_3)_2$ hexavalent, $(Co, 5\,NH_3)_3$ octovalent u. s. w. sei, eine Auffassung, welche er jedoch nicht durch Beweise stützt, und die bekanntlich gar keine Bestätigung unter den zahlreichen Derivaten der Kobaltammoniakverbindungen findet. In einer späteren Arbeit[1]), welche veröffentlicht worden ist, nachdem ich durch zahlreiche Beweise dargethan hatte, dass das fragliche Salz ein Roseosalz ist, erklärt auch Porumbaru dasselbe für ein Roseosalz, ohne auch nur einen einzigen Grund für seine veränderte Anschauung anzuführen, und schreibt ihm die Formel $(Co_2, 10\,NH_3).2\,P_2O_7H, 26\,H_2O$ zu. Dass aber auch letztere fehlerhaft ist, geht aus dem oben Erwähnten (Glührückstand, Natrongehalt) sowie aus meinen früheren Versuchen[2]) hervor. Als weiteren Beweis für den Natrongehalt

[1]) Compt. rend. 93, 342.

[2]) Dies. Journ. [2] 23, 254 f.

kann ich anführen, dass das Salz nicht entsteht bei Anwendung von pyrophosphorsaurem Kali. Mit einer bei 30° gesättigten Lösung von reinem krystallisirten Roseokobaltsulfat erzeugt pyrophosphorsaures Natron sogleich einen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöst, bald aber, besonders beim Schütteln, wieder ganz vollständig in Gestalt des fraglichen krystallinischen Natriumdoppelsalzes erscheint. Pyrophosphorsaures Kali liefert allerdings den amorphen Niederschlag, der sich ebenfalls im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Kali löst; diese Lösung liefert aber weder beim Schütteln noch bei langem Stehen einen krystallinischen Niederschlag. Versetzt man sie aber mit einer Chlornatriumlösung, so scheidet sich das Natriumdoppelsalz beim Schütteln fast sogleich und fast vollständig in gewöhnlicher Gestalt ab.

b. Normales Pyrophosphat,

$$2(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3P_2O_7, 12H_2O.$$

Wie das vorhergehende ist auch dieses Salz fast gleichzeitig von Porumbaru und mir untersucht worden (siehe a). Porumbaru stellt es dar beim Zersetzen von a mit lauwarmem Wasser; ich erhielt das Salz beim Fällen von Roseosulfat mit der äquivalenten Menge pyrophosphorsauren Natrons, Auswaschen und Umkrystallisiren aus kaltem verdünnten Ammoniak. Ich habe angegeben, dass das Salz leicht an der Luft verwittert. Dies ist unrichtig; aber beim Waschen des umkrystallisirten Salzes mit kaltem Wasser wird es oberflächlich angegriffen und scheint daher nach dem Trocknen verwittert zu sein. Ich habe mich davon überzeugt, dass das umkrystallisirte Salz, welches nur durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit wurde, nicht verwittert und doch dieselbe Zusammensetzung zeigt. In seiner ersten Abhandlung giebt Porumbaru dem Salz die Formel $3(Co, 5NH_3), 2P_2O_7, 8H_2O$, aber in seiner letzten, welche nach meiner Mittheilung veröffentlicht worden ist, hat er auch von diesem Salze seine Auffassung geändert und giebt ihm jetzt, ebenfalls ohne irgend einen Grund für seine ver-

änderte Anschauung zu geben, dieselbe Formel wie ich, nur mit einem anderen Wassergehalt, nämlich

$$2(Co_2, 10NH_3).3P_2O_7, 11H_2O.$$

Ich vermuthe, dass er sein Salz neben Vitriolöl getrocknet hat. Dabei verliert nämlich das völlig lufttrockne Salz mit $16H_2O$ nach neueren Versuchen von mir 7,85 bis 8,08 % Wasser (Rechn. für 6 von $16H_2O$: 7,79), so dass das neben Vitriolöl getrocknete Salz $10H_2O$ hält. Hiermit stimmen auch Porumbaru's Analysen sehr annähernd (gef. 26,1 % NH_3, 18,2 Co, 33,6 P_2O_5; Rechnung: 26,60; 18,47; 33,33). Ich habe ausserdem den Glührückstand des neben Vitriolöl getrockneten Salzes bestimmt und ihn = 56,96, 57,05 % gefunden (Rechn. für Salz mit $10H_2O$ = 56,81).

Roseokobaltoxalat,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).3C_2O_4, 4H_2O.$$

Das Salz ist von Gibbs und Genth untersucht, deren Angaben ich völlig bestätigen kann. Ich bemerke nur, dass der Wassergehalt nicht direct bestimmt werden kann: neben Vitriolöl verliert das Salz kein Wasser; bei 100° zersetzt es sich allmählich vollständig. Den Kobaltgehalt fand ich = 17,90, 17,93 % (Rechn. 17,88).

Roseokobaltkobaltidcyanid,

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).Co_2Cy_{12}.$$

Das Salz wurde sowohl 1) aus reiner angesäuerter Roseochloridlösung als 2) aus solcher, welche durch Kochen einer verdünnten und schwach sauren Chloropurpureochloridlösung erhalten war, dargestellt. Die letztere, welche keine Spur Luteochlorid enthalten kann, wenn das Chloropurpureochlorid zuerst mit salzsaurem Wasser so lange ausgewaschen worden ist, bis das Filtrat mit pyrophosphorsaurem Natron und concentrirtem Ammon nicht mehr gefällt wird, wurde folgendermassen hergestellt. 5 Grm. Chlorpurpureochlorid wurde mit 900 Ccm. Wasser und 10 Ccm. halbverdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht. Nach 24 Stunden wurde von etwas ab-

geschiedenem Chloropurpureochlorid abfiltrirt, und die Lösung kalt mit einem geringen Ueberschuss von reinem Kobaltidcyankalium, in 150 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. So erhält man das Salz in schön krystallisirtem Zustande und annähernd in der berechneten Menge. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich.

In diesem Salze nehmen Gibbs und Genth[1]), Braun[2]) und Christensen[3]) $3H_2O$ an. Nur der letztere bestimmte den Wassergehalt direct. Nach ihm verliert das bei 100° getrocknete Salz bei 150° 6,98 % ($3H_2O = 6{,}99$ %). Dies beruht auf einer, freilich sehr verzeihlichen Irrung. Das Salz enthält, wie ich jetzt zeigen will, nur $2H_2O$.

0,4985 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz in 24 Stunden 0,2 Proc., in weiteren 24 Stunden nichts verloren hatte) verloren in 24 Stunden bei 150° 0,0345 Grm. = 6,92 Proc., in weiteren 2 Stunden kaum Erkennbares, aber in noch 24 Stunden im Ganzen 8,39 Proc., und bei fortgesetztem Verweilen bei 150° verlor es langsam, aber stetig an Gewicht, so dass es nach 12 Tagen 14,42 Proc. und nach einigen Wochen sogar 29 Proc. verloren hatte, wobei es schwarzblau geworden war. Das Salz verhält sich somit dem Luteokobaltkobaltidcyanid ganz analog. Die Temperatur in L. Meyer's Luftbad variirte in diesem Versuche zwischen 145° und 152°. Hiernach gelang es[4]), das Salz ohne Verlust zu rösten, wobei 0,2112 Grm. Co_3O_4 (= 42,37 Proc.; Rechn. für $2H_2O$ 42,62, für $3H_2O$ 41,62) erhalten wurden, die beim Glühen in Wasserstoff 0,1556 Grm. = 31,21 Proc. Kobalt ergaben (Rechn. für $2H_2O$ 31,30, für $3H_2O$ 30,57).

0,6169 Grm. (nach (2) dargestellt, bei 100° getr.) verloren in einigen Wochen bei 150° 24,5 Proc., ohne dass das Gewicht constant wurde, und ergaben, an der Luft geglüht, 0,2621 Grm. Co_3O_4 (= 42,49 Proc.), welche, zuerst eine Stunde stark geglüht in Wasserstoff unter einer Platte von künstlichem Bimstein, 0,1929 Grm., dann wieder eine Stunde in Wasserstoff sehr stark geglüht, 0,1930 Grm. Co hinterliessen (= 31,28 Proc.).

1,0757 Grm. (nach (1); bei 100° getr.) wurden mit conc. Schwefelsäure in einer schief gestellten Kochflasche (wodurch aller Verspritzung durch die Kohlenoxydentwickelung völlig vorgebeugt wurde) gelinde erwärmt. Nach Verdünnen wurde die Flüssigkeit in einen Tiegel ge-

---

[1]) Researches, 18.
[2]) Unters.
[3]) Dies. Journ. [2] **23**, 50.
[4]) Vergl. das. [2] **30**, 30.

bracht und zuerst im Wasser-, dann im Sandbade ohne geringsten Verlust eingedampft. Nach schwachen Glühen wurden 0,8859 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl, Abrauchen desselben und erneutem, lang andauerndem schwachem Glühen 0,8849 Grm. $CoSO_4$ erhalten (= 82,31 Proc.; Rechn. für $2H_2O$ 82,23, für $3H_2O$ 80,31 Proc.).

1,0562 Grm. (nach (2); bei 100° getr.) lieferten auf dieselbe Weise 0,8707 und 0,8700 Grm. $CoSO_4$ (= 82,40 Proc.).

Auch in dem entsprechenden Roseochromkobaltidcyanid hat Christensen geglaubt, den Verlust bei 130° bis 150° zu 3 Mol. Wasser zu bestimmen, aber auch hier ist das Resultat illusorisch. Schon bei 125°—130° verliert das bei 100° getrocknete Salz merkbar an Gewicht. Bei Wägung des Salzes nach je 24stündigem Verweilen bei 125° bis 130° fand ich den gesammten Verlust zu je 0,94; 2,30; 3,67; 4,91; 6,81; 7,88; 8,94; 10,27 Proc.; $2H_2O$ erfordern 4,86, $3H_2O$ 7,28 Proc.; es erhellt aber deutlich, dass der Verlust mit vollständiger Zersetzung verbunden ist. Eine Bestimmung der Bestandtheile, welche so einfach und sicher war, dass mit Sicherheit darauf gebaut werden konnte, habe ich nicht auffinden können. Dagegen lieferte Roseochromferridcyanid constant 42,51 bis 42,53 Proc. Chrom- + Eisenoxyd (Rechn. für $2H_2O$: 42,58, für $3H_2O$: 41,57). Um die Fehlerquellen, welche die leicht zersetzbaren und schwierig in reinem Zustande darstellbaren Roseochromsalze in den Präparaten einführen könnten, zu vermeiden, sind die beiden letztgenannten Verbindungen dargestellt aus einer beim Kochen von angesäuerter Chloropurpureochloridlösung erhaltenen Roseochloridlösung. Man erhitzt dazu 5 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 200 Ccm. Wasser und 5 Ccm. halbverdünnter Salzsäure schnell bis zum vollen Kochen, lässt dasselbe 3 bis 4 Minuten andauern, filtrirt nach 24 Stunden von etwas abgeschiedenem Chloropurpureochlorid und versetzt die kalte Roseochloridlösung, die nur noch sehr wenig Chloropurpureochlorid enthält, welch' letzteres nicht durch die Cyandoppelsalze gefällt wird, mit 1 Mol. reinem Ferrid- oder Kobaltidcyankalium, je in 150 Ccm. Wasser gelöst. Die ausgezeichnet schön krystallinischen Niederschläge (das Kobaltsalz orangechamois, das Eisensalz gelbbraun ge-

färbt) werden mit kaltem Wasser, worin sie in dieser Gestalt fast ganz unlöslich sind, gewaschen.

Auch das Roseochromchromidcyanid, welches in lufttrocknem Zustande neben Vitriolöl in 48 Stunden kein Wasser abgab, verlor in 3 bis 4 Wochen bei 100° allmählich und ganz gleichmässig über 10 Proc. an Gewicht. Bei anfangs sehr vorsichtigem Erhitzen und schliesslichem sehr starken Glühen lieferte das lufttrockne so 42,17, und, nach Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen, 42,04 Proc. Chromoxyd (Rechn. für $2H_2O$ 42,03; für $3H_2O$ 41,02). Das Salz war wie die beiden vorhergehenden dargestellt, nur ist es hier nothwendig, bevor die Chromidcyankaliumlösung zugesetzt wird, die saure Lösung fast ganz vollständig mit Natron zu neutralisiren, sowie auch den beim Umrühren des Gemisches erscheinenden, ungemein schön krystallinischen Niederschlag sofort abzufiltriren, weil das sich nicht sofort abscheidende Salz in der verdünnten Lösung sich sehr bald zersetzt. Die Ausbeute wird dadurch gering, das Salz aber reiner und weit schöner als gewöhnlich.

Ich füge nur noch hinzu, dass Roseorhodiumkobaltidcyanid, welches ich später beschreiben will, im Verlauf einiger Tage bei 100° genau 2 Mol. Wasser verliert (Gef. 4,39; Rechn. 4,28 Proc.), und dass ich darauf das Salz 7 Tage auf 100° erhitzt habe, ohne dass es im Geringsten an Gewicht verloren hat, wie es auch die, 2 Mol. Wasser entsprechende Menge Rhodium + Kobalt ergab.

Aus dieser eingehenden Untersuchung geht, wenn man sie mit den Resultaten meiner früheren Arbeiten über Chloro-, Bromo-, Jodo- und Nitratopurpureosalze zusammenhält, zuerst unzweifelhaft die Eigenthümlichkeit der Roseosalze hervor. Dann hat es sich gezeigt, dass dieselben immer wenigstens 2 Mol. Wasser enthalten, welche sie nicht abgeben können ohne dabei entweder völlig zersetzt zu werden oder in Purpureosalze überzugehen. Endlich wird eine Vergleichung der Roseokobaltsalze mit den Luteochromsalzen (denen die Luteokobaltsalze in allen Stücken entsprechen) eine solche

Aehnlichkeit der zwei Salzreihen zeigen, dass denselben nothwendig eine gleichartige Constitution zugeschrieben werden muss, so wie ich es kürzlich[1]) ausführlicher entwickelte.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt zu Kopenhagen, den 3. Januar 1885.

Ueber die Thiophosphorsäuren;

von

Dr. C. Kubierschky.

Schon oft ist darauf hingedeutet worden, wie sehr die Elemente Schwefel und Sauerstoff sich in Verbindungen analog verhalten. Vielfältige und scharfe Analogieen liessen sich erkennen bei Vergleichung der Zusammensetzung der Sulfide einerseits und der Oxyde andererseits. Schon geringer sind die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Sauerstoffsäuren und den Thiosäuren. Die Reihe der sowohl im freien Zustande wie in ihren Verbindungen sehr wohl charakterisirten und bekannten Sauerstoffsäuren ist bereits eine überaus grosse; deren Studium ist zu einem fast vollständigen Abschluss gelangt, während die Untersuchung entsprechender Thiosäuren, hauptsächlich wegen ihrer im Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren viel grösseren Zersetzlichkeit weit zurückgeblieben ist. Noch geringer ist unsere bisherige Kenntniss derjenigen Säuren oder Salze, deren Sauerstoff nur zum Theil durch Schwefel vertreten ist, Säuren uud Salze also, die sich in einer Gestalt sowohl als Oxy- wie als Thioverbindungen kennzeichnen. Abgesehen von einer Anzahl hierher gehöriger organischer Säuren und Säurederivate, ferner einer Anzahl von unorganischen Säuren abgeleiteter Aethersäuren und Aether sind wohl nur zu nennen: die Thioschwefelsäure (früher unterschwefelige Säure) und deren Salze,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 409.

die von Nilson[1]) beschriebenen thioarsensauren Salze und die Thiomolybdate Gerhard Krüss'[2]); ferner die Salze der verschiedenen thiophosphorigen Säuren, die Lemoine[3]) durch Einwirkung von P_2S_3 auf KOH, NaOH, NaSH und NH_4SH erhalten hat; ferner gehören hierher die Thiophosphorsäuren, über die bereits einige Arbeiten veröffentlicht sind, und von denen doch, abgesehen von organischen Abkömmlingen, erst eine: die Monothiophosphorsäure in ihrem Natriumsalz bekannt geworden ist: $Na_3PSO_3 + 12H_2O$ von Wurtz.[4])

Die frühesten Angaben über Thiophosphate rühren her von Berzelius[5]) einerseits und von Rose[6]) andererseits. Ersterer stellte eine Reihe wenig charakteristischer Verbindungen von Metallen mit Phosphor und Schwefel dar durch Zusammenschmelzen von Schwefelmetallen mit Schwefelphosphor; auch beobachtete er, dass sich P_2S_5 in Alkalien auflöse; was bei dieser Lösung aber vor sich geht, stellte er nicht fest. Rose erhielt durch Ueberleiten von PH_3 über erhitztes K_2S_7, bezw. K_2S Verbindungen von K, P und S, von denen die erste nach seiner Analyse fast der Formel K_3PS_4, also einem Tetrathiophosphat, entspricht.

	Rose's Analyse.	Berechn. auf K_3PS_4.
K	= 42,93	42,39
S	= 48,47	46,38
P	= 8,60	11,23

Beide, sowohl Rose wie Berzelius, sprechen sich dahin aus, dass in wässriger Lösung kein Thiophosphat Bestand haben könne.

Später wies Wurtz[7]) nach, dass sehr wohl ein Sulfo-(Thio)phosphat sich in wässriger Lösung erhalten und rein daraus darstellen liesse. Durch Behandeln von Natronlauge

[1]) Dies. Journ. [2] 14, 167.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 205, 1. — Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 2044; das. 1884, S. 1769.

[3]) Compt. rend. 98, 480; das. 98, 45.

[4]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] 20, 443.

[5]) Pogg. Ann. 7, 158. — Ann. Chem. Pharm. 46, 129 u. 251.

[6]) Pogg. Ann. 24, 312.

[7]) Ann. chim. phys. [3] 20, 443.

mit Thiophosphorylchlorid erhielt er ein Salz von der Formel $Na_3PSO_3 + 12H_2O$ in guten Krystallen, also ein Monothiophosphat, ein Phosphat, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist.

Die der Wurtz'schen Säure entsprechende Aethersäure stellte dann Cloëz[1]) einmal in der Weise dar, dass er P_2S_5 mit C_2H_5OH behandelte, das andere Mal $PSCl_3$ mit alkoholischem Kali bezw. Natron zersetzte.

Weiter auf diesem Wege gingen Carius[2]) und Kovalevsky[3]), indem dieselben eine ganze Reihe Aether, Aethersäuren und äthersaure Salze nicht nur der Monothiophosphorsäure, sondern auch der Di-, Tri- und Tetrathiophosphorsäure darstellten.

Cheorier[4]) untersuchte die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, sowie auf Gemische von diesen mit Aetznatron.

Die Darstellung neuer Thiophosphorsäuren bezw. anorganischer Thiophosphate wurde seit der Entdeckung von Wurtz nicht mehr ausgeführt oder angestrebt, obgleich Verschiedenes geeignet sein konnte, zu deren Studium anzureizen. Gerade die zuletzt angeführten Arbeiten, bei denen es sich zumeist um die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkohole handelt, mussten darauf zurückweisen, die Einwirkung desselben Körpers auf Alkalien, deren Analoga die Alkohole doch unbestritten sind, zu prüfen.

Ich selbst habe nun diese Prüfung unternommen, in der Hoffnung, dass sich bei der Auflösung von Fünffachschwefelphosphor in Schwefelalkalien vielleicht Alkaliperthiophosphat bilden möchte, und dieses auf irgend eine Weise sich in das bekannte Monothiophosphat oder auch in ein anderes, neues Thiophosphat mit mehr Schwefel sich zurückführen lassen möchte. Meine Versuche erstreckten sich in erster Linie auf Alkalihydrosulfide und Sulfide, ferner auf Calcium- und

[1]) Compt. rend. 24, 388.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 112, 190; das. 119, 289.
[3]) Das. 119, 303.
[4]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 413.

Bariumhydrosulfid und endlich auf Magnesiumhydrosulfid, ausserdem aber auch auf Alkalien direct. Die Einwirkung des Fünffachschwefelphosphors[1]) ist glatt und der des Schwefels ganz ähnlich. Sie findet jedesmal unter einer bedeutenden Erwärmung statt. Die Lösungen enthalten in allen Fällen Thiophosphate, und zwar je nach der Höhe der Temperatur, bei welcher sich die Reaction vollzieht, solche mit mehr oder mit weniger Schwefel. Vorzugsweise bilden sich die Dithiophosphate. Am geeignetsten für die Versuche erwiesen sich die Natriumverbindungen: Hydroxyd, Hydrosulfid und Sulfid, wobei sowohl Mono-, wie Di- und Trithiophosphat in Lösung nachgewiesen, die ersten beiden auch in reinem Zustande erhalten werden konnten. Die entsprechenden Ammoniumverbindungen ergaben, auf dieselbe Weise in Wasser mit Phosphorpentasulfid behandelt, Lösungen, in denen sich ebenfalls in verschiedenen Fällen Mono-, Di- und Trithiophosphorsäure nachweisen liess. Von den gebildeten Verbindungen konnte jedoch nur das normale Dithiophosphat krystallisirt erhalten werden, während sich das Trithiophosphat als zu leicht zersetzlich erwies und das Monothiophosphat so leicht löslich war, dass eine Abscheidung in fester Form nicht gelang. Noch weniger zugänglich erwiesen sich die Kaliumverbindungen, von denen keine in festem Zustande erhalten werden konnten, da sie alle zu leicht löslich sind.

Aus Schwefelcalcium mit Phosphorpentasulfid liess sich krystallisirtes Dithiophosphat erhalten. Magnesiumhydrosulfid und Bariumhydrosulfid ergaben beide keine genügenden Resultate, insofern als ersteres wohl auch Thiophosphate bildet, diese sich aber nicht ohne Zersetzung isoliren lassen, letzteres aber beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid sofort einen festen Körper abscheidet, in welchem sich eine bestimmte chemische Verbindung nicht nachweisen lässt.

---

[1]) Ich bediente mich bei der Darstellung der Thiophosphate stets eines käuflichen Pentasulfids, das mancherlei Unreinigkeiten enthielt, neben einem Ueberschuss von Schwefel, namentlich Eisen und Arsen. Keine derselben gingen in Lösung, sondern blieben allemal in Gestalt eines schwarzen Schlammes zurück, von dem die überstehenden Flüssigkeiten durch Filtration leicht zu trennen waren.

Die Monothiophosphorsäure.

Das Natriumsalz der Monothiophosphorsäure ist, wie schon erwähnt, von Wurtz dargestellt und mit seinen Reactionen beschrieben worden. Derselbe erhielt es durch Behandeln einer mässig concentrirten Natronlauge mit Phosphorschwefelchlorid ($PSCl_3$). Mir ist es gelungen, dieselbe Verbindung dadurch zu gewinnen, dass ich in mässig concentrirte Natronlauge allmählich gepulverten Fünffachschwefelphosphor (im Verhältniss von $6\,NaOH + P_2S_5$) eintrug. Die Heftigkeit der Reaction nimmt gegen das Ende hin bedeutend zu, namentlich wenn sich die Temperatur zu sehr erhöht, weshalb es sich empfiehlt, während der Reaction mit kaltem Wasser zu kühlen. Es bildet sich dann zuerst vorzugsweise Dithiophosphat, etwa nach folgender Gleichung:

$$6\,NaOH + P_2S_5 = 2\,Na_3PS_2O_2 + H_2S + 2\,H_2O.$$

Der hier auftretende Schwefelwasserstoff bildet mit dem überschüssigen Natron Schwefelnatrium, welches seinerseits mit dem Fünffachschwefelphosphor viel leichter als Aetznatron in Gegenwirkung tritt. — Bei der Reaction scheinen sich nicht nur Thiophosphate des Natriums, sondern auch Polysulfide desselben zu bilden, was jedenfalls von etwas dem Fünffachschwefelphosphor überschüssig beigemengtem Schwefel herrührt. Diese Polysulfide sind es auch jedenfalls, welche der Flüssigkeit einen mehr oder minder dunkelgelben Ton ertheilen. Um dieselben von ersteren zu trennen, versetzt man die erhaltene Lösung, nachdem sie ganz erkaltet, mit absolutem Alkohol[1]), wobei die Thiophosphate fast vollständig herausfallen, die Sulfide dagegen gelöst bleiben. Das Salzgemisch wird noch einige Male mit Alkohol gewaschen, dann bald wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung längere Zeit auf einer Temperatur von 90° erhalten; dabei findet eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, und die Lösung enthält schliesslich fast nur Monothio-

[1]) Manchmal tritt bei dieser Fällung mit Alkohol ein gewürzhafter Geruch auf, der jedenfalls von der Bildung von Aethern herrührt, die auch Carius (Ann. Chem. Pharm. 112, 190) beschrieben hat.

phosphat, welches auch bei gehörigem Eindampfen und Erkaltenlassen in dünnen sechsseitigen Blättchen herauskrystallisirt. Das Erhitzen bis zum Siedepnnkte ist zu vermeiden, da sich sonst das Monothiophosphat theilweise weiter in Phosphat zersetzt.

Monothiophosphate.

Natriummonothiophosphat: $Na_3PSO_3 + 12H_2O$. Die Beschreibung und Darstellung des Salzes findet sich bereits bei Wurtz, sowie in Vorstehendem angegeben. Noch hinzuzufügen wäre, dass sein Schmelzpunkt bei 60° liegt und es leicht übersättigte Lösungen bildet. Die Analyse des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

Analyse:

1) 0,8900 Grm. des Salzes wurden bei niederer Temperatur in Wasser aufgelöst, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitigem Erhitzen oxydirt.[1]) Dabei bildet sich glatt Natrium- bezw. Ammoniumphosphat und Sulfat. Die Lösung wurde darauf mit HCl übersättigt, die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt; es ergaben sich 0,5276 Grm. $BaSO_4$, entspr. 8,12 % S; das überschüssig zugesetzte $BaCl_2$ wurde durch H_2SO_4 entfernt und darauf die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Dieses betrug 0,2500 Grm., entspr. 7,91 % P.

2) 0,7076 Grm. des Salzes wurden mit CuO geglüht, wobei 0,3890 Grm. H_2O entwichen, entspr. 54,97 % H_2O.

---

[1]) Bei dieser, sowie den folgenden Analysen wurde Wasserstoffsuperoxyd als sehr bequem anzuwendendes Oxydationsmittel benutzt. Die Zuverlässigkeit seiner Wirkung wurde auch durch Behandlung anderer Schwefelverbindungen, wie der Alkalipolysulfide constatirt. Das käufliche Präparat enthält manchmal kleine Mengen von Schwefelsäure oder auch Chlornatrium; man darf daher nicht verfehlen, falls man solches anwendet, vorher auf seine Reinheit oder wenigstens die Abwesenheit von der Untersuchung schädlichen Stoffen zu prüfen. Ob man genügend H_2O_2 zugesetzt habe, erkennt man leicht daran, dass die Flüssigkeit farblos wird und bleibt. Sollte Gelbfärbung eintreten, so muss unverzüglich mehr von dem Oxydationsmittel hinzugefügt werden, noch ehe eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
S =	8,12	—	8,08
P =	7,91	—	7,83
H_2O =	—	54,97	54,54

Kaliummonothiophosphat und Ammoniummonothiophosphat bilden sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz, jedoch ist man nicht im Stande[1]), dieselben in fester Form zu erhalten. Bei der fortgesetzten Behandlung der Lösungen mit absolutem Alkohol schieden sich immer nur ölige Flüssigkeiten ab, in denen sowohl qualitativ wie quantitativ das Vorhandensein eines Monothiophosphates nachgewiesen werden konnte, aus denen sich jedoch auch bei erniedrigter Temperatur kein fester Körper ausschied.

Magnesiummonothiophosphat: $Mg_3P_2S_2O_6 + 20H_2O$. Abgewogene Mengen Magnesiumsulfat und Natriummonothiophosphat (Verhältniss 3 Mol. zu 2 Mol.) wurden einzeln in kaltem Wasser gelöst und die Lösungen gemischt; alsbald schied sich ein weisses Krystallpulver aus, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porzellan rasch getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich bei der Untersuchung als normales Magnesiummonothiophosphat.

Analyse:

1) 0,4650 Grm. des Salzes wurden auf die oben beschriebene Weise oxydirt; dabei tritt an Stelle des Thiophosphats ein Gemenge von Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiumphosphat; um nur ersteres zu erhalten, versetzt man das Ganze bis zur vollkommenen Lösung mit HCl und fällt dann auf's Neue mit Ammoniak und Magnesiamischung. Der erhaltene Niederschlag geglüht, gab in vorliegendem Falle 0,1476 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,80 % P.

2) 0,8856 Grm. in ganz gleicher Weise behandelt, gaben 0,2842 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,93 % P.

3) 1,0506 Grm. wurden für's Erste ebenso wie in 1) behandelt, jedoch die dann mit HCl erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak und Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag geglüht gab 0,4616 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,48 % Mg.

4) 0,9676 Grm. gaben in ganz derselben Weise 0,4226 Grm $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,42 % Mg. Die von dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirte Lösung wurde stark mit HCl übersättigt und die

[1]) Wurtz konnte ebenfalls das Kaliumsalz nicht isoliren.

phosphat, welches auch bei gehörigem Eindampfen und Erkaltenlassen in dünnen sechsseitigen Blättchen herauskrystallisirt. Das Erhitzen bis zum Siedepunkte ist zu vermeiden, da sich sonst das Monothiophosphat theilweise weiter in Phosphat zersetzt.

Monothiophosphate.

Natriummonothiophosphat: $Na_3PSO_3 + 12H_2O$. Die Beschreibung und Darstellung des Salzes findet sich bereits bei Wurtz, sowie in Vorstehendem angegeben. Noch hinzuzufügen wäre, dass sein Schmelzpunkt bei 60° liegt und es leicht übersättigte Lösungen bildet. Die Analyse des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Salzes ergab folgende Resultate:

Analyse:

1) 0,8900 Grm. des Salzes wurden bei niederer Temperatur in Wasser aufgelöst, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitigem Erhitzen oxydirt.[1]) Dabei bildet sich glatt Natrium- bezw. Ammoniumphosphat und Sulfat. Die Lösung wurde darauf mit HCl übersättigt, die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt; es ergaben sich 0,5276 Grm. $BaSO_4$, entspr. 8,12 % S; das überschüssig zugesetzte $BaCl_2$ wurde durch H_2SO_4 entfernt und darauf die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Dieses betrug 0,2500 Grm., entspr. 7,91 % P.

2) 0,7076 Grm. des Salzes wurden mit CuO geglüht, wobei 0,3890 Grm. H_2O entwichen, entspr. 54,97 % H_2O.

---

[1]) Bei dieser, sowie den folgenden Analysen wurde Wasserstoffsuperoxyd als sehr bequem anzuwendendes Oxydationsmittel benutzt. Die Zuverlässigkeit seiner Wirkung wurde auch durch Behandlung anderer Schwefelverbindungen, wie der Alkalipolysulfide constatirt. Das käufliche Präparat enthält manchmal kleine Mengen von Schwefelsäure oder auch Chlornatrium; man darf daher nicht verfehlen, falls man solches anwendet, vorher auf seine Reinheit oder wenigstens die Abwesenheit von der Untersuchung schädlichen Stoffen zu prüfen. Ob man genügend H_2O_2 zugesetzt habe, erkennt man leicht daran, dass die Flüssigkeit farblos wird und bleibt. Sollte Gelbfärbung eintreten, so muss unverzüglich mehr von dem Oxydationsmittel hinzugefügt werden, noch ehe eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
S =	8,12	—	8,08
P =	7,91	—	7,83
H_2O =	—	54,97	54,54

Kaliummonothiophosphat und Ammoniummonothiophosphat bilden sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz, jedoch ist man nicht im Stande[1]), dieselben in fester Form zu erhalten. Bei der fortgesetzten Behandlung der Lösungen mit absolutem Alkohol schieden sich immer nur ölige Flüssigkeiten ab, in denen sowohl qualitativ wie quantitativ das Vorhandensein eines Monothiophosphates nachgewiesen werden konnte, aus denen sich jedoch auch bei erniedrigter Temperatur kein fester Körper ausschied.

Magnesiummonothiophosphat: $Mg_3P_2S_2O_6+20H_2O$. Abgewogene Mengen Magnesiumsulfat und Natriummonothiophosphat (Verhältniss 3 Mol. zu 2 Mol.) wurden einzeln in kaltem Wasser gelöst und die Lösungen gemischt; alsbald schied sich ein weisses Krystallpulver aus, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Porzellan rasch getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich bei der Untersuchung als normales Magnesiummonothiophosphat.

Analyse:

1) 0,4650 Grm. des Salzes wurden auf die oben beschriebene Weise oxydirt; dabei tritt an Stelle des Thiophosphats ein Gemenge von Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiumphosphat; um nur ersteres zu erhalten, versetzt man das Ganze bis zur vollkommenen Lösung mit HCl und fällt dann auf's Neue mit Ammoniak und Magnesiamischung. Der erhaltene Niederschlag geglüht, gab in vorliegendem Falle 0,1476 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,80 % P.

2) 0,8856 Grm. in ganz gleicher Weise behandelt, gaben 0,2842 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,93 % P.

3) 1,0506 Grm. wurden für's Erste ebenso wie in 1) behandelt, jedoch die dann mit HCl erhaltene Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak und Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag geglüht gab 0,4616 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,48 % Mg.

4) 0,9676 Grm. gaben in ganz derselben Weise 0,4226 Grm $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,42 % Mg. Die von dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirte Lösung wurde stark mit HCl übersättigt und die

[1]) Wurtz konnte ebenfalls das Kaliumsalz nicht isoliren.

Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt. Es wurden erhalten 0,6792 Grm. $BaSO_4$, entspr. 9,62 % S.

5) 0,5 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,2754 Grm. H_2O, entspr. 55,08 %.

	Berechnet.	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
P	= 9,48	8,80	8,93	—	—	—
Mg	= 11,01	—	—	9,48	9,42	—
S	= 9,78	—	—	—	9,62	—
H_2O	= 55,04	—	—	—	—	55,08

Ammoniummagnesiummonothiophosphat: $MgNH_4PSO_3 + 9H_2O$. Eine beliebige Quantität Natriummonothiophosphat wird in kaltem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Allmählich scheidet sich das Doppelsalz, manchmal in prächtig sternförmig gruppirten Nädelchen aus. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Salz war folgendermaassen zusammengesetzt.

Analyse:

1) 0,9306 Grm. wurden in genau derselben Weise behandelt, wie in der vorigen Analyse unter 1) angegeben. Man erhielt 0,3211 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,61 % P.

2) 1,1210 Grm. gaben in gleicher Weise 0,3762 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 9,35 % P.

3) 1,3824 Grm. gaben bei einer ähnlichen Behandlung wie in 4) der vorigen Analyse 0,4926 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,69 % Mg und 1,0084 Grm. $BaSO_4$, entspr. 10,01 % S.

	Berechnet	Gefunden.		
		1.	2.	3.
P	= 9,84	9,61	9,35	—
Mg	= 7,62	—	—	7,69
S	= 10,16	—	—	10,01

Die Dithiophosphorsäure.

Diese, sowie deren Salze sind bisher unbekannt gewesen, abgesehen von einigen wenig untersuchten ätherschwefelsauren Salzen. Mir gelang es, normale Dithiophosphate in ganz ähnlicher Weise zu erhalten, wie oben bei der Darstellung der Monothiophosphate beschrieben wurde, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf

Alkalien, Schwefelalkalien bezw. Erdalkalien, Erdalkalienhydrosulfide und Magnesiumhydrosulfid. Am besten charakterisirt erwies sich auch hier wieder das Natriumsalz, das man verhältnissmässig leicht ganz rein erhalten kann. Die Darstellung geschieht wieder durch Auflösen von Phosphorpentasulfid in Natron- oder Schwefelnatriumlösung. Die Umstände und Bedingungen dabei sind schon angegeben; auch dass sich vorzugsweise Dithiophosphat bildet. Nur vorzugsweise, denn nebenbei bildet sich bei mittlerer Temperatur noch Trithiophosphat, das nachher bei der Behandlung mit Alkohol mit aus der Lösung herausfällt. Dieses mit Alkohol gefällte und gewaschene, aus einem Gemenge von Natriumdithiophosphat und Trithiophosphat bestehende Salzgemenge löst man, ohne es erst zu trocknen, bald wieder in Wasser auf und erwärmt die Lösung einige Zeit gelinde (bis 50°—55°), bis dieselbe kein Trithiophosphat mehr enthält. Die Abwesenheit des Trithiophosphats erkennt man am besten daran, dass eine Probe der Lösung mit Kobaltsulfat nicht mehr eine gelbe oder braune Färbung, sondern eine grüne giebt. Sobald der Uebergang aus Trithiophosphat in Dithiophosphat beendet ist, beginnt auch langsam die Umwandlung in Monothiophosphat; ob sich also etwa schon etwas von diesem gebildet hat, erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung mit Chlorcalciumlösung eine Trübung giebt, da nämlich das Calciummonothiophosphat durchaus unlöslich, das Dithiophosphat aber leicht löslich ist. Die Lösung, von der man sich überzeugt hat, dass sie hauptsächlich Dithiophosphat enthält, lässt man erkalten und fällt wieder mit Alkohol. Der Niederschlag ist fast reines Natriumdithiophosphat. Löst man ihn in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen (nicht über 40°) auf und lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt die reine Verbindung bei genügender Abkühlung in schönen, farblosen, sechsseitig-prismatisch ausgebildeten Krystallen heraus. Ein kleiner Zusatz von Alkohol zu dem Wasser, aus dem man das Salz umkrystallisirt, ist von Vortheil, insofern, als derselbe die grosse Löslichkeit des letzteren etwas abschwächt. Bewerkstelligt man das Umkrystallisiren innerhalb einer kurzen

Zeit, so schiesst das Salz in feinen, glänzenden Nadeln an, die eine Längenausdehnung bis zu mehr als 2 Cm. haben. Bedient man sich zur Darstellung anfangs statt des Natriumhydrats des Hydrosulfids, so gelangt man doch bei Innehaltung der angegebenen Maassregeln zu demselben Resultate.

Dithiophosphate.

Natriumdithiophosphat: $Na_3PS_2O_2 + 11H_2O$. Die Darstellung, sowie äussere Erscheinung desselben wurde soeben beschrieben; noch hinzufügen will ich, dass es bereits bei 45°—46° schmilzt und noch leichter als das Monothiophosphat übersättigte Lösungen bildet. Bei wenig höherer als der Zimmertemperatur zersetzt sich das Salz allmählich unter Abscheidung von Schwefel, indem es dabei in Monothiophosphat, bezw. Phosphat übergeht. Während also in Lösung dieselbe Umwandlung hauptsächlich unter Schwefelwasserstoffbildung vor sich geht, tritt hier der Sauerstoff der Luft direct an Stelle des Schwefels, welcher als solcher abgeschieden wird. — Die nachstehenden Analysen stammen von verschiedenen Proben.

Analyse:

1) 0,5358 Grm. wurden unter Zusatz von H_2SO_4 stark mit Wasser gekocht, und zwar bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs. Nachher wurde Ferrichlorid im Ueberschuss hinzugefügt und die Phosphorsäure mit Eisenoxyd auf die bekannte Weise gefällt. Das im Filtrat befindliche Natriumsulfat wurde bestimmt. Es betrug 0,2972 Grm., entspr. 17,96 % Na.

2) 1,5432 Grm. wurden mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, die gebildete Schwefelsäure gab 1,8436 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,40 % S.

3) 1,2130 Grm. gaben in gleicher Weise 1,4360 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,26 % S und 0,3420 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,87 % P.

4) 0,7304 Grm. des Salzes lieferten in gleicher Weise 0,8766 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,46 % S und 0,2070 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,88 % P.

5) 0,5058 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,2504 Grm. H_2O, entspr. 49,49 %.

	Berechnet.	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
Na =	17,51	17,96	—	—	—	—
S =	16,24	—	16,40	16,26	16,46	—
P =	7,87	—	—	7,87	7,88	—
H_2O =	50,25	—	—	—	—	49,49

Kaliumdithiophosphat: konnte eben so wenig wie Monothiophosphat in krystallisirtem Zustande erhalten werden, da es wenigstens eben so leicht löslich wie letzteres ist, und seine Lösung noch leichter zersetzlich ist.

Ammoniumdithiophosphat: $(NH_4)_3PS_2O_2+2H_2O$. Ammoniakflüssigkeit (etwa 6—7proc.) wurde unter Vermeidung zu hoher Temperatur so lange mit gepulvertem Fünffachschwefelphosphor versetzt, als noch eine merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statthatte. Die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde soweit mit Alkohol gemischt, dass sie eben noch klar blieb, und dann mit letzterem überschichtet, worauf nach einiger Zeit das Dithiophosphat in farblosen feinen Nadeln herauskrystallisirte. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle etwas, und zwar unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Analyse:

0,7696 Grm. des mit Fliesspapier rasch abgetrockneten Salzes wurden auf die bekannte Weise mit H_2O_2 oxydirt. Aus der Lösung erhielt ich 1,6274 Grm. $BaSO_4$, entspr. 29,04 % S. und 0,4064 Grm. $Mg_2P_2P_7$, entspr. 14,75 % P.

	Berechnet.	Gefunden.
P	= 14,28	14,75
S	= 29,49	29,04

Bariumdithiophosphat: $Ba_3P_2S_4O_4+8H_2O$. Vermischt man die Lösungen von Bariumchlorid und Natriumdithiophosphat, so fällt sofort Bariumdithiophosphat in Gestalt eines weissen Niederschlages heraus. Derselbe nimmt bald einen entschiedenen, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit recht sichtbaren Seideglanz an, welcher jedenfalls davon herrührt, dass der Niederschlag in einen krystallinischen Zustand übergeht. Nach dem Trocknen verliert er jeden Glanz vollkommen, auch ist durch's Mikroskop an demselben weder im feuchten noch im trocknen Zustande irgend welche Form zu erkennen. — Die verschiedenen untersuchten Proben stammen wiederum aus verschiedenen Darstellungen.

Analyse:

1) 1,3026 Grm. des Salzes wurden in ammoniakalischem Wasser aufgeschlämmt und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Nachher wurde mit HCl angesäuert und noch ein Ueberschuss von H_2SO_4 hinzugefügt. Der Niederschlag von $BaSO_4$ wog 1,1334 Grm., entspr. 51,11 % Ba. Von derselben Probe wurden noch 0,3572 Grm. $Mg_2P_2O_7$ erhalten, entspr. 7,63 % P.

2) 1,3300 Grm. gaben in derselben Weise 1,1560 Grm. $BaSO_4$, entspr. 51,11 % Ba, und 0,3676 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,70 % P.

3) 1,3566 Grm. wurden erst oxydirt, dann mit HCl angesäuert und ein Ueberschuss von $BaCl_2$ hinzugefügt. Der Niederschlag von $BaSO_4$ betrug 1,4094 Grm., entspr. 14,27 % S. Nach Wegschaffung des überschüssigen Bariums wurde die Phosphorsäure bestimmt. Es ergaben sich 0,3795 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,79 % P.

4) 1,2354 Grm. gaben in gleicher Weise: 1,4478 Grm. $BaSO_4$, entspr. 16,08 % S.

5) 0,8636 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,1572 Grm. H_2O, entspr. 18,20 %.

	Berechnet	Gefunden.				
		1.	2.	3.	4.	5.
Ba =	50,80	51,11	51,11	—	—	—
S =	15,82	—	—	14,27	16,08	—
P =	7,66	7,63	7,70	7,79	—	—
H_2O =	17,80	—	—	—	—	18,20

Calciumdithiophosphat. Beim Eintragen von Phosphorpentasulfid in Calciumhydrosulfidlösung bildet sich ebenfalls vorzugsweise Dithiophosphat. Durch rasches Verdunsten der Lösung konnte dasselbe auch wohl in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden, jedoch ist das Salz von einer solch' grossen Zersetzlichkeit, dass sich keine Analyse davon machen liess. Auch durch Fällen mit Alkohol kam man zu keinem Resultat, da dieser die Lösung zersetzt.

Magnesiumdithiophosphat ist leicht löslich; es bildet sich auf dieselbe Weise wie das entsprechende Calciumsalz, ist aber noch unbeständiger wie dieses.

Magnesiumammoniumdithiophosphat:

$$MgNH_4PS_2O_2 + 6H_2O$$

erhält man leicht in ganz derselben Weise wie das entsprechende Monothiosalz. Auch äusserlich ähnelt es demselben vollkommen.

Analyse:

1) 1,0466 Grm. wurden in bekannter Weise oxydirt, die Flüssigkeit dann angesäuert und das Magnesium gefällt. Man erhielt 0,4210 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,68 % Mg; ausserdem ergaben sich 1,7222 Grm. $BaSO_4$, entspr. 22,58 % S.

2) 0,9804 Grm. gaben in eben derselben Weise 0,3966 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 8,72 % Mg, und 1,5984 Grm. $BaSO_4$, entspr. 22,37 % S.

3) 1,1264 Grm. wurden gelöst mit HCl, nachdem sie vorher mit H_2O_2 oxydirt waren und dann mit überschüssigem Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Die erhaltenen 0,4399 Grm. $Mg_2P_2O_7$ entsprachen 10,88 % P.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
Mg	= 8,66	8,68	8,72	—
S	= 23,10	22,58	22,37	—
P	= 11,18	—	—	10,88

Die Trithiophosphorsäure.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, ein Trithiophosphat ganz rein zu isoliren, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass sich ein solches ebenfalls bei Behandlung von NaSH mit P_2S_5 bildet. Bewerkstelligte ich nämlich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Natriumhydrosulfid bei einer Temperatur von nicht über 20°, erwärmte dann die Lösung vorsichtig bis auf etwa 25°, versetzte sie dann so lange mit Alkohol, dass sie eben noch klar blieb, und liess das Ganze erkalten, so schieden sich harte, anscheinend homogene Krystalle aus. Ihre Analyse ergab folgende Resultate:

1) 1,0284 Grm. ergaben nach der gewöhnlichen Methode 1,5416 Grm. $BaSO_4$, entspr. 20,59 % S, und 0,2880 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 7,82 % P.

2) 0,6532 Grm. mit CuO geglüht gaben 0,3172 Grm. H_2O, entspr. 48,56 %.

Das Verhalten der Lösung zeigte an, dass kaum andere Körper als Thiophosphate gegenwärtig waren. Da der Procentgehalt des untersuchten Stoffes an Phosphor gleich ist dem des Natriumdithiophosphats, so folgt, dass der isomorph beigemischte Körper eben denselben Phosphorgehalt haben musste, während dessen Schwefelgehalt ein höherer sein

musste. Berechnet man nach diesen Betrachtungen den isomorph beigemischten Bestandtheil als Natriumtrithiophosphat, so zeigt sich, dass die berechneten Procentzahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

		Berechnet auf	Berechnet auf
	$(Na_3PS_2O_2+11H_2O)+(Na_3PS_3O+10H_2O)$		$\begin{cases}52{,}73\%\ Na_3PS_3O+10H_2O\\47{,}27\%\ Na_3PS_2O_2+11H_2O\end{cases}$
S	= 20,59	20,36	20,58
P	= 7,82	7,88	7,89
H_2O	= 48,56	48,09	48,20

Reactionen der Thiophosphorsäuren.

In möglichster Kürze will ich noch auf das Verhalten der Thiophosphate gegen Reagentien eingehen. Dasjenige der Monothiophosphate ist zum Theil schon von Wurtz angegeben; das der Dithiophosphate unterscheidet sich in Manchem wesentlich von jenem. Zur Untersuchung der Reactionen der Trithiophosphate wurde aus einer Lösung von Di-Trithiophosphat das erstere fortgeschafft, was leicht durch Zusatz eines löslichen Strontiumsalzes gelang; Strontiumdithiophosphat ist unlöslich, das Trithiophosphat löslich.

Bei Zusatz von Säuren werden alle Thiophosphate leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, zum Theil findet dabei eine Ausscheidung von Schwefel statt, was beim Monothiophosphat auch bereits Michaëlis[1]) bemerkt hat.

Die Monothiophosphate geben mit löslichen Calcium-, Barium- und Strontium-Salzen weisse, voluminöse Niederschläge, die Dithiophosphate nur mit Barium- und Strontium-Salzen weisse, schön seideglänzende Niederschläge, die mit den entsprechenden Thiosulfaten grosse Aehnlichkeit haben; mit Calciumsalzen entsteht kein Niederschlag. Trithiophosphat giebt mit Calcium- und Strontium-Salzen keinen Niederschlag, mit Bariumsalz einen ähnlichen wie Dithiophosphat.

Mit Cadmium- Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen geben alle Thiophosphate Niederschläge, die ausser denen des Cadmiums mehr oder weniger gefärbt sind und sich alle mehr oder weniger zersetzen. Die Zersetzung findet

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 5.

theils sofort, theils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen statt, und zwar stets unter Bildung des entsprechenden Schwefelmetalls.

Wenig Quecksilberchlorid giebt mit Thiophosphaten gelbe bis braunrothe Niederschläge, die beim Kochen in schwarzes Schwefelquecksilber übergehen. Viel Sublimat dagegen verursacht eine weisse Fällung, welche sich beim Kochen nicht verändert.[1])

Schwefelsaures Manganoxydul giebt mit Monothiophosphat einen weissen Niederschlag. Ein geringer Zusatz von ersterem zu Dithiophosphat erzeugt eine grüne Färbung, die beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft dunkler wird. Ein weiterer Zusatz giebt einen dunkelgrünen Niederschlag, der beim Stehen allmählich weiss wird, bei erneutem Schütteln mit Luft wieder grün, beim Stehen wieder weiss. Die Erscheinung lässt sich mehrmals hinter einander hervorrufen.

Eisenoxydulsalz giebt mit Dithiophosphat keine, mit Monothiophosphat eine schmutzig-graugrüne Fällung. Wenig Eisenoxydsalz giebt mit allen drei Thiophosphaten mehr oder weniger intensiv rothe Flüssigkeiten; beim Kochen findet stets eine Abscheidung von FeS statt. Viel Eisenchlorid giebt nur mit Monothiophosphat einen dunkel rothbraunen Niederschlag, mit Di- und Triphosphat keinen. Bei längerem Kochen entwickelt sich H_2S unter Bildung von Eisenphosphat.[2]) Versetzt man Lösungen von Thiophosphaten, welche etwas Alkalisulfid enthalten, mit einer geringen Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine äusserst intensiv-grüne Färbung, welche mehrere Tage unverändert bleibt.

Kobaltsulfat giebt einen blauen Niederschlag mit Monothiophosphat; derselbe ist im Ueberschuss von letzterem mit

[1]) Das hier beobachtete Verhalten des Quecksilberchlorids ist dem desselben Reagenses gegen Polythionate sehr ähnlich, insofern als nach Rose's Handbuch der qualitativen Analyse dasselbe in geringer Menge mit Tri- und Tetrathionat weisse Niederschläge giebt, die beim Kochen schwarz werden, ein Ueberschuss davon einen weissen bis gelblichen, der beim Kochen weiss bleibt oder wird.

[2]) Wurtz, a. a. O. S. 476: Celui (le sulphophosphate) de peroxyde de fer est un précipité gélatineuse, d'un rouge foncé, que l'ébullition n'altère pas.

intensiv blauer Farbe löslich.[1]) Mit Dithiophosphat entsteht ein schmutzig-grüner Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Dithiophosphats mit intensiv grüner Färbung löst, mit Trithiophosphat entsteht eine rothe bis braune Färbung. Beim Erhitzen bildet sich in allen Fällen schwarzes Schwefelkobalt. Was übrigens die hier auftretenden Farbenerscheinungen betrifft, so ist bei einem Gemenge der verschiedenen Thiophosphate das mit dem höchsten Schwefelgehalt ausschlaggebend, auch wenn es nur in ganz geringer Menge neben den anderen vorhanden ist. Wird also eine Auflösung von Natriummonothiophosphat durch einen Tropfen Kobaltlösung blau gefärbt, so bewirkt ein nachheriger Zusatz von nur sehr wenig Dithiophosphat einen Uebergang der Farbe in Grün, Trithiophosphat in Gelb bis Braun. Eigenthümlich ist, dass beim vorsichtigen, nachträglichen Erwärmen derselben Lösung wieder die umgekehrten Farbenwandlungen eintreten. Der Uebergang zum Blau ist nicht sehr deutlich, da fast gleichzeitig mit demselben eine intensive Schwarzfärbung, von Schwefelkobaltausscheidung herrührend, stattfindet.

Nickelsulfat im Ueberschuss giebt mit Monothiophosphat einen hellgrünen, mit Dithiophosphat einen schmutzig-blauen Niederschlag. Wenig Nickelsalz giebt in beiden Fällen blauviolette Lösungen.

Die Oxydationsmittel verhalten sich gegen die einzelnen Thiophosphate verschieden. Salpetersäure scheidet aus allen sofort Schwefel ab. Kaliumpermanganat, Dichromat und Ferridcyankalium werden zum Theil bereits in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Schwefelabscheidung reducirt. Jodlösung wird von Monothiophosphat unter sofortiger Abscheidung von Schwefel entfärbt, Di- und Trithiophosphat bewirken ebenfalls Entfärbung, aber ohne Schwefelabscheidung. Bei längerem Stehen und beim Erhitzen findet solche ebenfalls statt, in angesäuerter Lösung langsamer.[2])

[1]) Wurtz hat diese Löslichkeit nicht beobachtet.

[2]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier der Vorgang ein ähnlicher ist, wie bei der Einwirkung von Jod auf die Thiosulfate, dass also das Jod Natrium eliminirt und durch Aneinanderlagerung zweier Atomcomplexe mit je einem Atom Phosphor sich den Polythionaten

Bei einer Vergleichung der Löslichkeiten der verschiedenen Thiophosphate bezw. Phosphate stellt sich heraus, dass die betreffenden Salze, soweit sie bekannt, um so löslicher sind, je mehr sie Thio- und je weniger sie Oxysalze sind. So sind z. B. die normalen Phosphate von Zink, Magnesium, Aluminium, Eisen, Kobalt und Nickel alle unlöslich; deren Monothiophosphate ebenso, wohl aber sind letztere alle mehr oder weniger in einem Ueberschuss von Natriummonothiophosphat löslich. Die entsprechenden Dithiophosphate sind bis auf die des Nickels und Kobalts alle löslich; diese lösen sich sehr leicht im Ueberschuss des Dithiophosphats. Die Trithiophosphate der genannten Körper endlich sind alle leicht löslich.

Bei den Phosphaten, bezw. den untersuchten Thiophosphaten der Alkalien nimmt die Löslichkeit zu mit dem Steigen des Atomgewichts des im Salz enthaltenen Metalls[1]); ferner bedingt wieder der successive Eintritt von Schwefel in die Verbindung eine grössere Löslichkeit. Bei den entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien nimmt dagegen die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht ab, während der Eintritt von Schwefel in die Verbindung auch hier wieder ein Zunehmen derselben bedingt. Zur besseren Uebersicht gebe ich nachstehende Tabelle:

Phosphat	Monothiophosph.	Dithiophosphat	Trithiophosphat	von
schwer lösl.	lösl.	lösl.	—	Li
lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	Na
lösl.	sehr leicht lösl.	sehr leicht lösl.	—	K
unlösl.	unlösl.	lösl.	lösl.	Ca
unlösl.	unlösl.	schwer lösl.	lösl.	Sr
unlösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl. (schwer lösl.?)	Ba

analog zusammengesetzte Verbindungen bilden, die aber von noch viel grösserer Zersetzlichkeit wie jene sind. Uebrigens findet die Zersetzung von Polythionsäuren in sauren Lösungen ebenfalls langsamer statt.

[1]) Godeffroy (Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1365) hat schon darauf hingewiesen, dass beinahe sämmtliche einfache Salze des Cäsiums und Rubidiums leichter löslich sind, wie die der anderen Alkalimetalle.

Es mag hier daran erinnert werden, dass auch bei den Salzen der Thioschwefelsäure (frühere unterschweflige Säure), welche aus anderen zwingenden Gründen längst als die der Schwefelsäure selbst entsprechende Monothiosäure anerkannt ist, die Löslichkeitsverhältnisse den hier beobachteten ähnlich sind, insofern als sich die Thiosulfate gegen die entsprechenden Sulfate im Allgemeinen durch eine grössere Löslichkeit auszeichnen.

Spectralreactionen.

Die vielen bei den Reactionen der Thiophosphorsäuren auftretenden gefärbten Lösungen veranlassten mich zur Untersuchung von Absorptionsspectren. Die erhaltenen Resultate theile ich in Nachstehendem mit.

1) Kobaltmonothiophosphat giebt zwei ausgezeichnete Streifen, einen stärkeren bei *B*, hart an der Grenze des Sichtbaren, aber noch wohl getrennt, und einen schwächeren bei *d*.

2) Die Reaction von Kobaltdithiophosphat ist bei Weitem empfindlicher. Die sehr intensiv grüne Flüssigkeit zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung des violetten Endes.

3) Kobalttrithiophosphat ist ebenfalls sehr empfindlich. Das Spectrum ist ähnlich dem vorigen, nur erscheint der Streifen im Roth mehr nach dem Ende verschoben, ebenso ist die Auslöschung im Violett eine viel grössere.

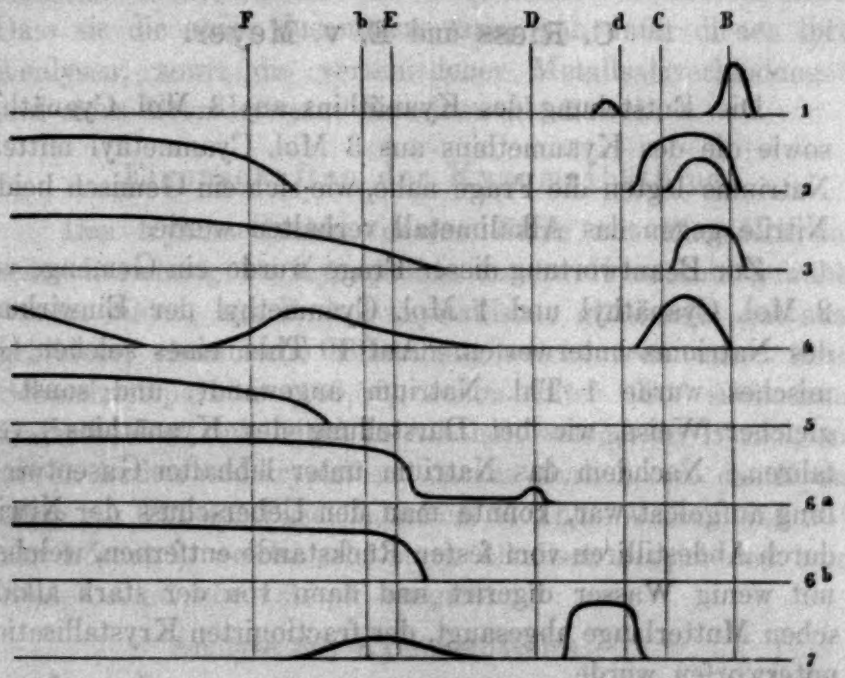
4) Die Reactionen der Nickelthiophosphate ähneln sich alle sehr; am besten tritt die des Dithiophosphats hervor. Das Spectrum zeigt einen Streifen im Roth und eine Auslöschung im Blau.

5) Mangandithiophosphat giebt eine wenig charakteristische Auslöschung im Violett.

6) Die braunrothen Lösungen von Ferri-Di- und Trithiophosphat geben die ebenfalls wenig charakteristischen, in der Figur verzeichneten Spectren.

7) Die, irgend ein Thiophosphat und Schwefelalkali enthaltende und durch Zusatz einer sehr geringen Menge

Eisenchlorid intensiv grün gefärbte Flüssigkeit giebt einen starken Streifen bei *Dd* und einen deutlich erkennbaren Schatten bei *bE*.



Leider gelang es nicht, Beziehungen festzustellen zwischen den in Obigem beschriebenen Thiophosphaten und den von Carius, Kovalevsky und Anderen dargestellten Aethern und ätherischen Salzen, da die normalen Thiophosphate des Bleis und Silbers, durch welche dies hätte bewerkstelligt werden können, von zu grosser Zersetzlichkeit sind.

Berlin, Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Ueber Kyanmethäthin;

von

C. Riess und E. v. Meyer.

Die Entstehung des Kyanäthins aus 3 Mol. Cyanäthyl, sowie die des Kyanmethins aus 3 Mol. Cyanmethyl mittelst Natriums legten die Frage nahe, wie sich ein Gemisch beider Nitrile gegen das Alkalimetall verhalten werde.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Gemenge von 2 Mol. Cyanäthyl und 1 Mol. Cyanmethyl der Einwirkung des Natriums unterworfen. Auf 10 Thle. eines solchen Gemisches wurde 1 Thl. Natrium angewandt, und sonst in gleicher Weise, wie bei Darstellung des Kyanäthins[1]) verfahren. Nachdem das Natrium unter lebhafter Gasentwicklung aufgelöst war, konnte man den Ueberschuss der Nitrile durch Abdestilliren vom festen Rückstande entfernen, welcher, mit wenig Wasser digerirt und dann von der stark alkalischen Mutterlauge abgesaugt, der fractionirten Krystallisation unterworfen wurde.

Zu diesem Zwecke löste man denselben in möglichst wenig kochendem Alkohol, sammelte die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle und wiederholte diese Operation mit der etwa zur Hälfte eingedampften Mutterlauge, welche nach dem Abfiltriren der daraus abgesetzten Krystallisation wiederum concentrirt wurde u. s. f. Vier auf solche Weise gewonnene Fractionen wurden einzeln in heissem Benzol gelöst, woraus sich die Basen in Blättchen abschieden.

Die zuerst erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 185° bestanden grösstensheils aus Kyanäthin (gefunden wurden 65,06 % C und 9,33 % H, berechnet für Kyanäthin 65,45 C und 9,1 H). Auch die zweite und die dritte Krystallisation, welche bei 176°, resp. 175° schmolzen, enthielten noch Kyanäthin, wenn auch in geringer Menge, beigemischt. Erst die vierte Fraction, die Hauptmenge, welche sich durch Rein-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 262.

heit ihrer Krystallform vor den übrigen drei Fractionen auszeichnete, war die gesuchte Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{13}N_3$. Ihr Schmelzpunkt: 165°—166° wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol nicht verändert. Dass sie die obige Zusammensetzung hat, dafür dienen ihre Analysen, sowie die verschiedener Metallsalzverbindungen und eines Bromderivates derselben als Beweis.

Eigenschaften des Kyanmethäthins.

Das Kyanmethäthin, dessen Name mit Rücksicht auf seine Beziehung zu Kyanmethin und zu Kyanäthin gewählt wurde, bildet, aus Benzol krystallisirt, glänzende, gut ausgebildete, rhombische Blättchen, welche weit unter ihrer Schmelztemperatur (165,5°), schon unter 100° sublimiren. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol, sowie in Aether und krystallisirt daraus ähnlich, wie das Kyanäthin. 1 Thl. der Base bedarf ca. 37 Thle. Wasser (von 20°) zur Lösung[1]), welche sehr stark alkalisch reagirt und beim Sieden alkalische Dämpfe ausgiebt.

Analyse des Kyanmethäthins:

I. 0,2779 Grm. der Base lieferten 0,6495 Grm. CO_2 = 63,7 pCt. C und 0,2245 Grm. H_2O = 8,9 pCt. H.

II. 0,2955 Grm. derselben gaben 71,4 Ccm. N (bei 18° und 760 Mm. Druck) = 0,082474 Grm. N = 27,9 pCt.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_9	96	63,6	63,7	—
H_{13}	13	8,6	8,9	—
N_3	42	27,8	—	27,9
	151	100,0		

Wie seine Zusammensetzung lehrt, ist das Kyanmethäthin durch Vereinigung von 2 Mol. Cyanäthyl und 1 Mol. Cyanmethyl entstanden:

$$2\,C_2H_5CN + CH_3CN = C_9H_{13}N_3.$$

Mit den Lösungen einiger Metallsalze bildet das Kyan-

[1]) 1 Thl. Kyanmethin braucht nur 0,64 Thle. Wasser, Kyanäthin dagegen 1370 Thle. Wasser von 18°.

methäthin krystallisirende Doppelverbindungen: Das in heissem Wasser leicht lösliche Goldchlorid-Doppelsalz: $C_8H_{13}N_3 . HCl . AuCl_3$ krystallisirt aus der salzsauren Lösung der Base nach Zusatz von Goldchlorid in schönen gelben rectangulären Blättchen.

0,2660 Grm. der Goldverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,1062 Grm. Au = 39,99 % Au.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_3 . HCl)AuCl_3$: 40,12 % Au.

Das salzsaure Kyanmethäthin-Platinchlorid: $(C_8H_{13}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$ wird aus seiner stark eingeengten wässrigen Lösung in Nadelaggregaten erhalten.

I. 0,3498 Grm. der Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0965 Grm. Pt = 27,58 % Pt.

II. 0,3848 Grm. derselben hinterliessen nach dem Glühen 0,1058 Grm. Pt = 27,49 % Pt.

III. 0,3675 Grm. derselben gaben bei 17° u. 747 Mm. Druck 38,8 Ccm. N = 0,04424752 Grm. N = 12,04 % N.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_3 . HCl)_2 AuCl_3$: 27,59 % Pt u. 11,85 % N.

Die Verbindung des Kyanmethäthins mit salpetersaurem Silber: $(C_8H_{13}N_3)_2 . AgNO_3$ fällt aus der schwach salpetersauren, mit Silbersolution versetzten Lösung der Base durch Neutralisiren mit Ammoniak zuerst flockig nieder, wird aber nach längerem Stehen krystallinisch. Dieselbe ist ziemlich leicht in heissem verdünnten Alkohol löslich, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen Krystallen absetzt.

I. 0,3068 Grm. der Silberverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,0705 Grm. Ag = 22,98 % Ag.

II. 0,1769 Grm. derselben gaben bei 18° und 744 Mm. Druck 32,4 Ccm. N = 0,03662172 Grm. N = 20,70 % N.

Berechnet für $(C_8H_{13}N_3)_2 AgNO_3$ = 22,89 % Ag u. 20,76 % N.

Die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen entspricht der, welche für die analogen Doppelsalze des Kyanmethins und Kyanäthins festgestellt ist.

Auch in seinem sonstigen chemischen Verhalten ähnelt das Kyanmethäthin den letzteren Basen. Die Einwirkung von Brom auf dasselbe geht leichter von Statten, als die auf Kyanäthin unter gleichen Bedingungen. Wird die bromwasserstoffsaure, mit der nöthigen Menge Brom versetzte Lösung der Base kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde

erwärmt, so bildet sich vorübergehend ein öliges Produkt, muthmaasslich ein Polybromid, welches bald verschwindet; aus der farblos gewordenen Lösung fällen Ammoniak oder Natronlauge das Monobromkyanmethäthin: $C_8H_{12}BrN_3$ in kleinen weissen Prismen aus. Dasselbe wird von heissem Wasser, dem es alkalische Reaction ertheilt, sowie von Alkohol, Aether und Benzol reichlich aufgenommen. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in rhombischen Krystallen ab, welche bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Diese Verbindung hat den eigenthümlichen, namentlich in der Wärme stark hervortretenden Geruch mit den entsprechenden Bromderivaten des Kyanmethins und Kyanäthins gemein.

Analyse des Bromkyanmethäthins:

I. 0,4348 Grm. desselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit Silbersalpeter 0,3519 Grm. AgBr = 34,47 % Br.

II. 0,2924 Grm. gaben bei 17° und 754 Mm. Druck 47,2 Ccm. N = 18,6 % N.

Berechnet für $C_8H_{12}BrN_3$ = 34,78 % Br und 18,3 % N.

Kyanmethäthin wird durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (auf 180°) unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme der Elemente von Wasser in eine Oxyverbindung umgewandelt, welche zwar noch nicht näher untersucht worden, zweifellos aber gemäss folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_8H_{13}N_3 + H_2O + HCl = C_8H_{11}N_2(OH) + H_4NCl.$$

Die neue, in Wasser leicht lösliche Verbindung krystallisirt daraus, sowie aus Alkohol und Aether in Nadelaggregaten und schmilzt bei 150°. Aus ihrer genügend concentrirten alkalischen Lösung wird sie durch Uebersättigen mit Kohlensäure ausgefällt. Ihre wässrige Lösung liefert mit Silbersalpeter unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniak eine weisse amorphe Fällung (von der muthmasslichen Zusammensetzung: $C_8H_{11}N_2OAg$): Alles Eigenschaften, welche die aus Kyanäthin, resp. Kyanmethin hervorgehenden „Oxybasen“ ebenfalls aufweisen.

Von Interesse wird es sein, zu versuchen, ob das Kyan-

methäthin ähnlich wie Kyanäthin[1]) durch geeignetes Behandeln mit Brom in eine der Bernsteinsäure homologe Säure verwandelt werden kann, und ob diese Dimethylbernsteinsäure oder Methylbernsteinsäure ist.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, December 1884.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

Dr. Joh. Walter.

Handregulator für elektrisches Licht, zur Projection der Spectra.

In den Vorlesungen über Chemie sowohl, als auch in jenen über Physik, bildet die Vorführung der Spectra eines der schönsten und glanzvollsten Experimente. Für gewöhnlich benutzt man hierzu einen Dubosq'schen Lichtregulator, in dessen untere positive, von der Lichtbildung ausgehöhlte Kohlenspitze man nach und nach, während der Regulator im Gang ist, also Licht entwickelt, eine Substanz um die andere in Form kleiner Kohlekügelchen, welche mit den betreffenden Salzen getränkt sind, bringt. Dieses Einlegen ist eine sehr lästige Operation, wie es sicher schon jeder Experimentator empfunden hat. Das intensive Licht blendet trotz Rauchglasbrille, und dadurch wird diese ganze Manipulation so unsicher, dass der damit betraute Assistent, zu dem Leidwesen des Docenten und der Ungeduld des Auditoriums, die richtige Stelle oft 4 bis 5 Mal hintereinander verfehlt und das Kügelchen fallen lässt. Diesem Uebelstande und anderen damit verbundenen hilft der in Fig. 1 bis 4 (Tafel I) skizzirte Apparat ab; er gestattet ein vollkommen sicheres

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 365.

Experimentiren. Da die Vorführung dieser Spektra doch nur verhältnissmässig wenig Zeit in Anspruch nimmt, so ist derselbe blos als Handregulator konstruirt. Den Haupttheil bildet die Scheibe *B*, welche Fig. 3 in natürlicher Grösse zeigt. Dieselbe steht mit ihrer Ebene senkrecht zu jener des Spiegels des Projektionsapparates und verdeckt daher nicht viel mehr Licht als ein Kohlestab. Diese Scheibe ist aus Messing und hat etwa 50 Mm. Durchmesser und 15 Mm. Dicke. An ihrem Umfange besitzt sie 11 oder mehr, in der Richtung des Radius gebohrte Löcher mit grobem Schraubengewinde, in welche die Kohlenspitzen von etwa 8 Mm. Dicke eingeschraubt werden und etwa 50 Mm. vorstehen. Diese Kohlen werden erst sorgfältig gereinigt, dann mit den verschiedenen Metallsalzlösungen getränkt und getrocknet; eine Spitze bleibt ohne Salzlösung, um das gewöhnliche Spectrum zu zeigen. Auf denselben Scheiben lassen sich auch dickere Kohlen verwenden, wenn man das einzuschraubende Ende erst entsprechend zufeilt und dann das Gewinde darauf schneidet. Die Befestigung der Kohlen kann auch durch Messinghülsen (ähnlich jenen für kurze Bleistifte) mit Schiebring oder mit Schräubchen bewerkstelligt werden, doch ist die angegebene, mit Schraubengewinde, als die einfachste auch genügend. Um die Scheibe *B* in bestimmter Lage festzuhalten, ist auf derselben Axe, welche *B* trägt, die Scheibe *A* mittelst Hülse und Schraube befestigt. Diese hat, wie Fig. 4 in natürlicher Grösse zeigt, eine wellenförmige Peripherie. Die Feder *C* schnappt bei der Drehung von einer Vertiefung in die andere und gestattet zugleich, die Drehung vor- oder rückwärts auszuführen. Auf dieser Scheibe werden auch die Zeichen der Elemente in derselben Ordnung eingravirt, wie sie durch *B* vorgeführt werden, da diese Scheiben ausserhalb des Projectionsapparates bleibt und man auf diese Weise jedes der Elemente sofort findet, wenn eine Recapitulation eines einzelnen, zum Vergleich, nochmals nöthig sein sollte. *D* zeigt die Form der Axe von *AB*, welche dieselbe an der Stelle hat, wo sie in der Stützhülse läuft. Das Schräubchen *r* geht in die Rinne *ss* herunter und bewirkt so die Führung. Den Gegen-

pol kann man entweder wie Fig. 1 oder Fig. 2 zeigt anordnen. Nach ersterer besteht er in einer excentrisch[1]) aufgeschraubten Kohlenscheibe; man dreht dieselbe bei der Benutzung so, dass die hohe Seite hinten, an der Spiegelseite des Projectionsapparates in die Höhe steigt.

Nach Fig. 2 ist dieser Pol ein Kohlenstab und ebenso wie die Tragsäule *E* mit Zahngetriebe höher und tiefer zu stellen. Diese beiden inneren viereckigen Säulen *M* und *E* sind hohl und man befestigt (durch Löthung oder Verschraubung) an deren Kopfplatte je eine weiche Kupferdrahtspirale, welche andrerseits auf die Grundplatten *V* und *W* fixirt wird. Hierdurch erreicht man einen sicheren Stromschluss, wie er durch die Berührung der Metallsäulen mit deren Gehäuse nicht immer erreicht wird, da diese Theile zur Erleichterung der Beweglichkeit öfters eingeölt werden. Durch diese Oelschicht, welche ein Isolirmittel bildet, wird der Strom veranlasst, in dem Zahngetriebe seinen Uebergang zu suchen, da hier immer Metallstellen blos gelegt werden und der Contakt inniger ist, hierbei tritt aber zugleich Funkenbildung und dadurch Zerstörung der Metalltheile ein. Auf eine einfachere Weise lässt sich diese Stromverbindung durch direktes Anbringen der Polschrauben *a* und *b* auf *M* und *E* bewerkstelligen, doch hat dies manche Unannehmlichkeiten. Andererseits kann man die Spirale auch durch eine schleifende Feder, im Innern, ersetzen. Bei Anordnung II reicht der Kohlestab in *M* und in den mittleren, von der Spirale freigelassenen Raum hinein, wird oben durch Schräubchen *s* gehalten und gestattet so die Anwendung längerer Kohlestäbe.

Die für die Kohlenscheibe in I nöthige, sichere metallische Stromverbindung wird oben in der Säule *H* durch einen Platincontakt erreicht. Was die Dimensionirung der

[1]) Dieses Prinzip der **excentrischen** Kohlenscheiben liesse sich vielleicht auch für die Construction elektrischer Lampen mit Vortheil benutzen; soviel mir bekannt, wurden wohl schon Kohlenscheiben verwendet, doch waren dieselben im Centrum befestigt. Die Excenterbewegung bietet gegen diese manche Vortheile; man könnte entweder zwei solche Scheiben oder eine und einen Stab nehmen.

einzelnen Theile anbetrifft, so richtet man sich damit nach dem eben vorhandenen Projektionsapparat oder besser, man lässt sich um diesen Spectralapparat ein Extragehäuse anfertigen. Das Sternrad kann man auch als unteren Pol anordnen oder, sowie auch den Gegenpol, in horizontaler Ebene drehbar; es kann auch gegen *G* etwas nach vorn gerückt werden, so dass die Kohlenpolstäbe einen schwachen Winkel bilden. Stets hat man aber Sorge zu tragen, dass der Stromschluss nicht durch die Metalltheile der Projectionscamera erfolgt, was man mit entsprechend angebrachten Isolationen errreicht.

Zur Kenntniss des cyansauren Phenyls;

vorläufige Mittheilung

von

Fr. Gumpert.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. von Meyer habe ich das Verhalten des cyansauren Phenyls nach verschiedenen Richtungen hin zu untersuchen begonnen und will in Folgendem die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen, um mir dieses Gebiet für weitere Untersuchungen zu reserviren.

A. W. Hofmann fand, dass sich cyansaures Phenyl mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol direct zu Urethanen vereinigt. Es galt, die Frage zu prüfen, ob sich secundäre und tertiäre Alkohole den primären analog verhalten. Als Vertreter der secundären Alkohole wurde der Isopropylalkohol gewählt. Wird Isopropylalkohol im Ueberschuss mit cyansaurem Phenyl behandelt, so tritt schon in der Kälte eine ziemlich heftige Reaction ein; nachdem diese auf dem Wasserbad zu Ende geführt war, erstarrte beim Erkalten die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne weisse, bei 90° schmelzende Nädelchen

von der Zusammensetzung des Phenylcarbaminsäureisopropyläthers: $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_3H_7\end{matrix}$ ergab.

Ganz analog wirkt das cyansaure Phenyl auch auf tertiäre Alkohole ein; Phenol lieferte, auf dieselbe Weise wie Isopropylalkohol mit cyansaurem Phenyl behandelt, schöne, weisse, bei 125° schmelzende Nadeln von Phenylcarbaminsäurephenyläther $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$.

Bei Anwendung der nitrirten Phenole (zum Versuch wurden O-Nitrophenol und Pikrinsäure gewählt) tritt mit cyansaurem Phenyl auf dem Wasserbade keine Reaction ein. Selbst im Rohre auf 180° erhitzt, wird Pikrinsäure nicht verändert, während O-Nitrophenol eine Veränderung erfährt.

Auf Isatin, welches man ebenfalls als einen tertiären Alkohol (Azobenzoylcarbinol) auffassen kann, wirkt cyansaures Phenyl ebenfalls ein. Werden feingepulvertes Isatin und der Aether im Rohr mehrere Stunden über 100° erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne gelbe Nadeln ab, welche, einmal aus Benzol umkrystallisirt, völlig rein erhalten wurden. Die Analyse ergab, dass sich gleiche Moleküle beider Substanzen mit einander vereinigt haben. Bei 180° schmilzt dieser Körper und zerfällt wieder in cyansaures Phenyl und Isatin. In verdünnter Natronlauge löst sich der Körper; auf Zusatz von Säuren fällt aus der Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln von 187° liefert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Weitere Untersuchungen dieses Körpers sind im Gange.

In der Absicht, das sogenannte Isocyanphenylchlorid nach der Gleichung: $CONC_6H_5 + PCl_5 = CCl_2NC_6H_5 + PCl_3O$ zu gewinnen, wurden gleiche Moleküle cyansaures Phenyl und Fünffachchlorphosphor längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, der Chlorphosphor löste sich vollständig, und reichliche Mengen Phosphoroxychlorid wurden gebildet, allein nicht das von Sell dargestellte Chlorid entstand, sondern eine stark chlorhaltige gelbbraune Masse, welche noch nicht genügend rein erhalten werden konnte. Wird dieselbe

mit trocknem Zinkstaub erhitzt, so destillirt ein gelbes Oel über, welches zum grössten Theil bei 195°—205° überdestillirte. Durch den Geruch wurde dasselbe als Methylanilin erkannt; die Analyse und die charakteristische Acetylverbindung $C_6H_5NCH_3C_2H_3O$ bestätigten diese Annahme. Durch Erhitzen des cyansauren Phenyls mit Zinkstaub entsteht viel Anilin.

Wird cyansaures Phenyl in Chloroformlösung mit trocknem Chlorgas behandelt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und reichliche Mengen Salzsäure entweichen; zugleich scheidet sich ein in Chloroform unlöslicher, weisser, chlorhaltiger, krystallinischer Körper ab, welcher beim Liegen an der Luft und beim Erwärmen stark nach cyansaurem Phenyl riecht. In der Chloroformlösung ist noch ein bei 67° schmelzender beständigerer Körper enthalten. Die Untersuchung der Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht beendet. Auch durch Brom entstehen analoge Körper, Bromwasserstoffsäure entweicht reichlich.

Essigsäureanhydrid wurde mit cyansaurem Phenyl im Rohr auf 170° erhitzt, beim Oeffnen entwich reichlich Kohlensäure. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt war, ging zwischen 200° und 300° ein Oel über, welches zum Theil in der Vorlage erstarrte. Die erwartete, nach folgender Gleichung ausgedrückte Reaction:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + C_6H_5CON = CO_2 + C_6H_5N\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}$$

war nicht eingetreten, wenigstens ergab die Analyse der Krystallblättchen die Zusammensetzung von Acetanilid. Wahrscheinlich hat das zuerst entstandene Diacetanilid bei der hohen Temperatur Wasser aus der Luft angezogen und sich in Acetanilid und Essigsäure verwandelt, wenigstens wurde der Geruch der Essigsäure wahrgenommen.

Auch die Einwirkung des Aethers auf Anthranilsäure, Benzaldehyd und Benzoylchlorid habe ich untersucht und werde darüber, sowie über die obigen Reactionen bald ausführlich berichten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Januar 1885.

Ueber P-Methylisatosäure und ihre Derivate;

vorläufige Mittheilung

von

W. Panaotović.

Die von Herrn Professor H. Kolbe[1]) begonnene Untersuchung des Isatins sollte auch auf die Derivate des letzteren ausgedehnt werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Untersuchung des aus dem Methylisatin durch Oxydation hervorgehenden Produktes begonnen und berichte über die bisherigen Resultate kurz, um in dieser Richtung ungestört weiter arbeiten zu können.

Als Ausgangsmaterial diente mir das nach der Methode von Paul J. Meyer[2]) durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf P-Toluidin und nach dem Patente[3]) der Farbenfabriken Fr. Baeyer u. Co. in Elberfeld dargestellte rohe P-Methylisatin. Die Untersuchung hat den folgenden Verlauf genommen und nachstehende Resultate ergeben:

Das Rohprodukt wurde zur Reinigung mit verdünnter Kalilauge gekocht; die sodann mit Salzsäure versetzte Lösung schied das nahezu reine P-Methylisatin aus; dieses, dreimal aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt, besass alle von P. J. Meyer beschriebenen Eigenschaften, nur fand ich den Schmelzpunkt um 3° niedriger, als von ihm angegeben ist, nämlich bei 184° statt 187°. Die Analyse stimmte genau auf die Zusammensetzung: $C_9H_7NO_2$.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, liefert das Methyl-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 85. — Das in den nächsten Tagen erscheinende Schlussheft des Jahrgangs 1884 enthält die Untersuchung H. Kolbe's über Isatosäure. E. v. M.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 2261.

[3]) Das. **17**, 367. Die Farbenfabriken haben freundlichst eine Quantität Methylisatin zur Verfügung gestellt, wofür ich verbindlichst danke.

isatin ein Aethylderivat, welches mit dem von C. Duisberg[1]) dargestellten und Acetyl-P-Pseudoisatin genannten Körper übereinstimmt; er erhielt denselben auf anderem Wege. Den Schmelzpunkt bestimmte ich zu 172°. Nach der Analyse ist seine Zusammensetzung die erwartete: $C_{11}H_9NO_3$.

Ein Nitroderivat des P-Methylisatins erhielt ich durch Behandeln der Lösung des letzteren in concentrirter Schwefelsäure mit Kalisalpeter.

Das in Eisessig suspendirte P-Methylisatin liefert durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure amorphe braune Flocken, welche sich später in kleine Krystalle umwandeln, die, abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, ein sandiges gelbes Krystallpulver darstellen. Die Analyse dieses Produktes stimmte auf die Zusammensetzung: $C_9H_7NO_3$. Der neue Körper enthält also ein Atom Sauerstoff mehr, als P-Methylisatin, steht also zu diesem in gleicher Beziehung, wie die Isatosäure Kolbe's zum Isatin.

Die P-Methylisatosäure — so sei diese Verbindung genannt — löst sich sehr schwer in kaltem, wie in warmem Wasser, leichter dagegen in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten in kleinen rhombischen Tafeln absetzt; von Aceton wird sie sehr leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in kleinen rhombischen Säulen. Bei 245° zersetzt sie sich unter plötzlicher Vergrösserung ihres Volums, und schmilzt erst bei über 300° unter Kohlensäureentwicklung. Sie scheint viel beständiger zu sein, als die Isatosäure; denn mit verdünnter Salzsäure gekocht, spaltet sie keine Kohlensäure ab. Mit concentrirter Salzsäure dagegen liefert sie unter Kohlensäureentwicklung eine salzsaure Verbindung in kleinen röthlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 207° (vermuthlich salzsaure Amidotoluylsäure).

Mit wässrigem Ammoniak geht die Methylisatosäure ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure in einen neuen Körper (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178°) über.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 18, 197.

Auch mit Anilin reagirt die Methylisatosäure unter Bildung einer in glänzenden farblosen Täfelchen krystallisirenden Verbindung von 243° Schmelztemperatur.

Durch Salpetersäure scheint die Säure in ein Nitroderivat, welches gelbliche rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 231° bildet, umgewandelt zu werden.

Die Oxydation des Methyls der P-Methylisatosäure ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Energischer wirkende Agentien, z. B. übermangansaures Kali, zerstören vollständig die Substanz.

Ich hoffe, bald ausführlich über meine Versuche berichten zu können.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Februar 1885.

Ueber einige Derivate des Orthoamidobenzamids;

von

A. Weddige.

Acetylorthoamidobenzamid, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCH_3\end{cases}$.

Dasselbe entsteht unter heftiger Erwärmung beim Vermischen von 1 Mol. Acetanhydrid mit 2 Mol. Orthoamidobenzamid[1]) und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten. Es bildet dicke, glänzende, farblose Nadeln. Es schmilzt bei 170°—171°, wird jedoch unter Abscheidung von Wasser nach kurzer Zeit wieder fest. Mit Säuren werden gut krystallisirende Salze erzeugt.

Analyse:

0,4069 Grm. Substanz gaben 0,9011 Grm. CO_2 und 0,221 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C	60,67	60,39
H	5,58	6,04

[1]) Das O-Amidobenzamid wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit aus dem Nachlasse von H. Kolbe genauer beschrieben werden.

Anhydroacetylorthoamidobenzamid, $C_9H_8N_2O$. Wird das eben beschriebene Acetylderivat einige Zeit im Schmelzen erhalten, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserdämpfen eine hellgelbe Farbe an. Sobald das ruhige Fliessen der Masse anzeigt, dass die Wasserentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und löst das Produkt in Alkohol. Es krystallisirt daraus in seideglänzenden, hellgelben Nadeln mit schwach grünlicher Färbung und schmilzt bei 228°. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Aether. Mit Säuren entstehen Salze, von denen das Chlorhydrat in langen gelben Nadeln mit grünem Reflexe krystallisirt. In Natronlauge ist das Anhydrid mit gelber Farbe löslich. Das entstehende Salz krystallisirt in kleinen Nadeln.

Analyse:

0,2975 Grm. Subst. gaben 0,7376 Grm. CO_2 u. 0,1356 Grm. H_2O.

0,2557 Grm. Substanz gaben 39 Ccm. N bei 17° und 747 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$.	Gefunden.
9 C	67,5	67,50
8 H	5,10	5,08
2 N	17,5	17,6
1 O	10,0	—
	100,0	

Wasserfreie Ameisensäure liefert mit dem O-Amidobenzamid ein bei 123° schmelzendes Formylderivat, welches beim Erhitzen in ein Anhydrid von 209°—210° Schmelzpunkt übergeht.

Wenn man annimmt, dass beim Schmelzen der Formyl- resp. Acetylverbindung des O-Amidobenzamids der Wasserstoff des Amids mit dem Sauerstoff des Säureradicals als Wasser austritt, so kann die Constitution dieser Anhydride durch die Formeln $C_6H_4\begin{cases}CO—N\\NH—C(=O)—H\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CO—N\\NH—C(=O).CH_3\end{cases}$ ausgedrückt werden.

Dieselben stehen dann einerseits in nahem Zusammenhange mit einigen von Griess durch Einwirkung von Cyan

auf O-Amidobenzoësäure dargestellten Körpern, z. B. mit dem sogen. Dicyanbenzoyl, $C_6H_4\begin{cases}CO—N\\NH—C.CN\end{cases}$, welches als das Nitril eines aus dem Oxalylorthoamidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCOCOOH\end{cases}$$

entstehenden Anhydrids: $C_6H_4\begin{cases}CO—N\\NH—C.COOH\end{cases}$ anzusehen ist.

Andererseits ergeben sich Beziehungen zu einer mit dem Cinnolin und Chinoxalin isomeren Base, $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\N=CH\end{cases}$ resp. den Homologen derselben.

Ich bin mit Arbeiten in der angedeuteten Richtung beschäftigt und möchte noch die Bemerkung hinzufügen, dass auch einige andere Amidosäuren der Orthoreihe, z. B. die O-Amidophenylessigsäure und die leichter zu beschaffende O-Amidozimmtsäure in den Bereich der Untersuchung gezogen sind.

Leipzig, 15. Februar 1885.

Ueber Haloïdsubstitutionsprodukte der Propionsäure;

von

L. Henry.[1])

Die β-Chlorpropionsäure: $CH_2Cl, CH_2, COOH$, durch allmähliche Zersetzung ihres Chlorids an feuchter Luft gewonnen, bildet breite dünne Blätter von 37°—38° Schmelz- und 203°—205° Siedetemperatur, ist ziemlich hygroskopisch. Dieselbe hat ganz und gar nicht die ätzenden und corrodirenden Eigenschaften der ihr isomeren α-Chlorpropionsäure.

[1]) Aus Compt. rend. 100, 114.

β-Chlorpropionylchlorid: CH_2Cl, CH_2, $COCl$, durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf obige Säure dargestellt, ist ein farbloses, bei 143°—145° siedendes Liquidum von erstickendem Geruch.

β-Chlorpropionsaures Aethyl:

$$CH_2Cl,\ CH_2,\ COOC_2H_5,$$

eine gegen 162° destillirende, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,116 spec. Gewicht, wird durch Behandeln des vorstehend beschriebenen Chlorids mit Alkohol gewonnen. — Während das diesem Aether ähnliche chloressigsaure Aethyl mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung sofort und vollständig in Wechselwirkung tritt, wird das chlorpropionsaure Aethyl unter gleichen Bedingungen kaum verändert. — Das letzterem isomere chloressigsaure Propyl:

$$CH_2Cl,\ COOC_3H_7,$$

nach seinen physikalischen Eigenschaften von jenem kaum zu unterscheiden (Siedetemperatur: 161°—162°, spec. Gew.: 1,1096), setzt sich mit Jodnatrium leicht um.

β-Chlorpropionsaures Methyl:

$$CH_2Cl,\ CH_2,\ COOCH_3,$$

ist der obigen Aethylverbindung sehr ähnlich, siedet gegen 156°.

β-Chlorpropionsaures Chloräthyl:

$$CH_2Cl,\ CH_2,\ COO(CH_2,\ CH_2Cl),$$

durch Einwirkung von β-Chlorpropionylchlorid auf Glycolchlorhydrin entstehend, ist ein farbloses, zwischen 210° und 215° destillirendes Liquidum von 1,282 specifischem Gewicht (bei 8°).

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Siedetemperatur des α-Chlorpropionylchlorids: CH_3, $CHCl$, $COCl$, von der der isomeren β-Verbindung (s. oben). Ersteres destillirt zwischen 109° und 110° über, gleicht in jeder Hinsicht dem Chloracetylchlorid (bei 107°—108° siedend); das β-Chlorpropionylchlorid hat einen um etwa 34° höheren Kochpunkt.

Aether der β-Jodpropionsäure, aus letzterer durch Erwärmen mit Alkoholen und Schwefelsäure leicht entstehend, sind farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeiten von angenehmem Geruch; dadurch unterscheiden sie sich von den Jodessigsäureäthern, welche zu Thränen reizen. β-Jodpropionsaures Methyl: CH_2J, CH_2, $COOCH_3$, siedet ohne Zersetzung bei 188°, der entsprechende Aethyläther zwischen 198° und 200°, ersteres hat 1,8408, letzterer 1,707 spec. Gewicht. Das diesem isomere jodessigsaure Propyl ähnelt in physikalischer Hinsicht sehr dem jodpropionsauren Aethyl, hat die gleiche Siedetemperatur und nahezu dieselbe Dichte, reizt aber heftig zu Thränen.

Das β-Jodpropionamid:

$$CH_2J, CH_2, CONH_2,$$

durch Behandeln von dem Methyläther der Jodpropionsäure mit wässrigem Ammoniak erhalten, bildet farblose, bei 100° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Tafeln. — Jodacetamid, CH_2J, $CONH_2$, in ähnlicher Weise dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 157° schmelzenden Nadeln.

Ueber Eiweiss und die Oxydation desselben;

von

Oscar Loew.

Die Proteïnstoffe zeigen dadurch einen auffallenden chemischen Charakter, dass sie die Quellen sehr verschiedenartiger Substanzen sind, welche theils durch Einwirkung starker Mineralsäuren, theils durch Gährthätigkeit von Spaltpilzen, theils durch Zellen von Keimlingen und theils durch den Lebensprocess höherer Thiere daraus entstehen.

Aus der Thatsache, dass jene Stoffe durch Behandlung mit Salz- oder Schwefelsäure oder mit Aetzbaryt bei höherer Temperatur Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Asparaginsäure liefern[1]), wollten Manche den einfachen Rückschluss machen, dass diese Amidosäuren im Molekül der Proteïnstoffe im Wesentlichen präexistiren und durch Harnstoff oder Guanidin-Complexe[2]) zusammengehalten werden. Man darf indessen nicht immer die durch starke Säuren entstehenden Produkte als Spaltungsprodukte des Originalcomplexes auffassen — sonst müsste man ja auch die Ameisensäure und Levulinsäure, welche durch Kochen von Levulose und anderen Kohlehydraten mit verdünnter Schwefelsäure entstehen, ebenfalls wesentlich in diesen Körpern präexistirend annehmen!

Substanzen von so labilem Charakter wie Zucker oder Eiweiss, die offenbar leicht zu Atomumlagerungen geneigt sind, müssen von anderem Standpunkt aus betrachtet werden. Jener Auffassung wäre auch das physiologische Verhalten der Proteïnstoffe wenig günstig; denn wenn auch die Spaltung durch ein ungeformtes Ferment, das Trypsin, dafür zu sprechen scheint[3]), so ist doch das Verhalten in den

---

[1]) Neuerdings kam durch E. Schulze noch die Phenylamidopropionsäure dazu.

[2]) Siehe die Abhandlungen von Hlasiwetz und Habermann, die von Schützenberger und Anderen.

[3]) Man hat bis jetzt Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure bei der Spaltung durch Trypsin nachgewiesen (Kühne, Salkowsky).

lebenden Zellen, z. B. der Keimlinge oder der Leber, ein damit unvereinbares.

In ersteren sehen wir eine solche Menge Asparagin auftreten, dass das Eiweiss zum grössten Theile in dieses verwandelt erscheint, während bei der Behandlung mit Säuren nur 1—2 % Asparaginsäure erhalten werden. In den Leberzellen aber beobachten wir die Bildung von Glycogen und Glycose aus Eiweiss.[1]) Auch die Bildung des Milchzuckers findet bei blosser Eiweissfütterung statt. Die Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiss wurde von Just auch für Keimlinge wahrscheinlich gemacht.[2]) Ja, auch die Fettbildung, welche unter gewissen Bedingungen aus Eiweiss im Thierkörper erfolgt[3]), mag auf einer vorausgehenden Erzeugung von Kohlehydraten beruhen; denn dass letztere in Fett übergehen können, ist wohl nicht mehr zu bezweifeln.

Obwohl nun die Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiss im Thierkörper eine feststehende Thatsache ist — eine am eclatantesten bei der Diabetes Mellitus zu Tage tretende Erscheinung — so darf doch nicht angenommen werden, dass sie fertig gebildete Constituenten des Albumins sind; das Albumin ist kein Glycosid. Selbst Hlasiwetz und Habermann, welche Kohlehydrate als Constituenten der Proteïnstoffe vermutheten, kamen später zu dem Schlusse: „früheren Vermuthungen entgegen können Kohlehydrate bei seiner (Caseïn) Constitution nicht betheiligt sein.“ [4])

Wenn wir weiter die Produkte der regressiven Stoffmetamorphose betrachten, so begegnen wir darunter vielen, als deren Muttersubstanz das Eiweiss betrachtet werden muss, so z. B. dem Kreatin, der Inosinsäure[5]), den Körpern der

---

[1]) Siehe hierüber besonders die neueren Arbeiten von J. Seegen, Pflüg. Arch. 34, 388; Chem. Centralbl. 1884, S. 646 u. 876.

[2]) W. Detmer's Physiologie des Keimungsprocesses 1880, S. 152.

[3]) Man findet z. B. bei reichlicher Eiweissnahrung einen höheren Fettgehalt in der Milch.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 169, 165.

[5]) Die Inosinsäure hat noch wenig Beachtung gefunden. Ich fand, dass sie bei der Kalischmelze Essigsäure und Bernsteinsäure, bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen schön kry-

Xanthingruppe. Es werden aber hier sowohl, als auch bei der Bildung von Allantoïn und Harnsäure neben oxydirenden auch synthetische Processe mitwirken.[1])

Viel Interesse bietet die Entstehung des Chinolin- und Indolcomplexes aus dem Eiweiss dar. Die im Hundeharne auftretende Kynurensäure, welche wohl nur aus Proteïnstoffen hervorgegangen sein kann, ist von Kretschy in Barth's Laboratorium als eine Oxychinolincarbonsäure erkannt worden. In geringer Menge entstehen, wie ich beobachtete, basische Körper von starkem Geruch nach Pyridinbasen beim Schmelzen von Eiweiss oder Pepton mit dem 3—4fachen Gewicht Chlorzink bei 220°—240°. Neben viel amorpher Substanz findet sich auch in dieser Schmelze eine geringe Menge aromatischer Oxysäuren, welche Millon's Reaction geben.

Indol und Skatol[2]) treten bekanntlich bei der Fäulniss und der Kalischmelze auf; dagegen gelang es bis jetzt noch nicht, diese Körper oder Derivate derselben bei der Einwirkung von Säuren oder des Trypsins auf Eiweiss aufzufinden. Diese Stoffe scheinen synthetischen Processen ihre Bildung zu verdanken und nicht, wie E. und H. Salkowsky an-

---

stallisirten Körper liefert, dessen weitere Untersuchung ich aufzunehmen hoffe, wenn mir mehr Material zur Verfügung steht.

[1]) Nach Kossel ist das Nuclein die Quelle der Xanthinkörper, aus dem sie sich sehr leicht abspalten lassen. Dass sie indessen auch aus Eiweisskörpern entstehen können, beweist eine Untersuchung Salomon's, welche ergab, dass Lupinensamen Spuren oder nichts davon enthielten, die gebildeten Keimlinge aber ziemlich reich daran waren. Nach Drechsel ist die Entstehung aus Fibrin bei der Pankreasverdauung zweifelhaft. Indessen die Entstehung bei der Keimung ist nicht mehr zu bezweifeln; auch E. Schulze fand Xanthinkörper in den Keimlingen. Mir scheint das Eiweiss die primäre, das Nuclein die secundäre Quelle der Xanthinkörper, welche im Nuclein fertig existiren und nur locker gebunden sind, zu sein. Siehe über diese Frage Maly's Jahresber. 1879, S. 61; 1880, S. 102 u. 116; ferner dies. Journ. [2] 27, 358.

[2]) Besonderes Interesse muss es erregen, dass grosse Mengen Indoxyl- und Skatoxylschwefelsäure bei Diabetes Mellitus im Harne vorkommen. Siehe G. Otto, Chem. Centralbl. 1884, S. 492.

nehmen[1]), mit einem besonderen (dritten) Benzolkern im Eiweissmolekül zu präexistiren. — Die chemische Vielseitigkeit des Albumins deutet darauf hin, dass eine seltene Beweglichkeit der Atome und Atomgruppen ihm eigen ist, in Folge deren Atomumlagerungen und Zerreissung von Kohlenstoffketten einerseits, Neugruppirungen andererseits leicht ermöglicht werden. Deshalb bietet die Frage, was für Complexe im Eiweissmolekül präexistiren, ganz besondere Schwierigkeiten dar. Zudem trägt noch die bedeutende Grösse des Moleküls das Seinige bei, die Fragen verwickelter zu machen. Lieberkühn berechnete aus seinen umfassenden Studien[2]) die Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. Ich habe gezeigt[3]), dass auf Grund der von Harnack dargestellten Kupferverbindungen und der von mir dargestellten Silberverbindungen diese Formel verdreifacht werden muss, und dass die Lieberkühn'sche Formel wahrscheinlich dem Pepton entspricht; beide Substanzen scheinen auch nach den Untersuchungen R. Herth's in einem Polymerieverhältnisse zu einander zu stehen.[4]) Das Moleculargewicht des Albumins $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_3$ ist demnach 4836. Noch höher ist dasjenige des Conglutins, welches Grübler zu 5081 berechnete. Der Uebersicht halber sei im Folgenden, wo immer von der Eiweissformel oder dem Eiweissmolekül die Rede ist, die einfache Lieberkühn'sche Formel angenommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 7, 455.

[2]) Pogg. Ann. 86, 117 (1852).

[3]) Pflüg. Arch. 31, 399. Es mag hier kurz erwähnt werden, dass während nach Hammarsten das Casein Phosphor enthält, das gereinigte Albumin ganz frei davon ist, wie schon früher Lieberkühn fand und ich bestätigen kann. Das gewöhnliche, nicht gereinigte Hühnereiweiss enthält jedoch Spuren von Lecithin. Nuclein, wenn überhaupt, kann darin nur in sehr minimalen Mengen enthalten sein.

[4]) Dass das Pepton ein kleineres Molekül als das Eiweiss besitzt, scheint mir auch aus seiner grösseren osmotischen Fähigkeit hervorzugehen. Sollte bei der Peptonbildung ausser der Depolymerisirung noch Wasseraufnahme nebenbei stattfinden, so wäre letztere jedenfalls noch so gering, dass sie durch analytische Resultate kaum genau festgestellt werden könnte. Auf gegentheilige Angaben hat R. Herth einige zutreffende Bemerkungen gemacht, im Bd. 90 der kais. Akad. d. Wiss., Wien 1884, Juniheft.

Eine bis jetzt noch ungelöste Frage ist die nach dem schwefelhaltigen Atomcomplexe. Bei der Behandlung von Eiweiss mit Salzsäure oder Trypsin werden zwar schwefelhaltige Substanzen im Rohleucin und der Mutterlauge davon bemerkt, welche mit Alkalien leicht H_2S abspalten, allein die Reindarstellung ist noch nicht gelungen. Aus der Thatsache, dass bei der Behandlung von Albumin mit Kalilösung nicht aller Schwefel als H_2S abgespalten wird, folgerten Manche, dass derselbe in zwei verschiedenen Verbindungsweisen vorhanden sei; indessen hier wären recht gut andere Erklärungen möglich. Seit Liebig's Streit mit Mulder gilt es noch immer als Dogma, dass es unmöglich sei, das Eiweiss (resp. Pepton) zu entschwefeln, ohne einen gänzlichen Zerfall des Moleküls herbeizuführen. Indessen, wer kann garantiren, dass dieses für immer unmöglich sein wird? Wir suchen vergeblich nach stichhaltigen Gründen, warum es unmöglich sein sollte. Zudem hat in neuerer Zeit M. Nencki in der That den Eiweissstoff mancher Spaltpilzarten frei von Schwefel befunden.[1]) Der Schwefel im Eiweiss ist sehr leicht oxydirbar, denn bei Behandlung des letzteren mit übermangansaurem Kali ist die erste Veränderung die, dass das Vermögen, mit Alkalien Schwefelwasserstoff abzuspalten, verloren geht. Wahrscheinlich geht die HS-Gruppe in die Sulfogruppe über; eine Abspaltung von Schwefelsäure jedoch findet erst statt, wenn jenes Oxydationsmittel mehr als in dreifacher Menge des Albumins und in der Wärme angewandt wird.

Werfen wir nun einen Blick auf die Verhältnisse des Stickstoffs. Durch Kochen des Albumins mit Kalilauge kann höchstens $^1/_9$ desselben als Ammoniak ausgetrieben werden; bei 150° aber mit Baryt unter Druck behandelt wird etwa $^1/_5$ als Ammoniak abgeschieden.[2]) Nasse, Hlasiwetz, Schützenberger folgern aus der leichteren Abspaltbarkeit eines Theiles des Stickstoffs, dass dieser nur locker, etwa wie in den Säureamiden oder Nitrilen, gebunden

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1884, S. 2605.

[2]) Schützenberger erhielt so aus 100 Grm. Albumin 4,2 Grm. NH_3 und 24 Grm. $BaCO_3$. Bull. Soc. Chim. [N. S.] 3, 28.

sei. Indessen ist dieser Schluss, worauf ich auch an anderer Stelle schon hingewiesen habe[1]), nicht ohne Weiteres berechtigt; denn wir kennen ja viele Fälle, in denen Körper mit mehreren gleich fest gebundenen Amidogruppen leicht aus $2\,NH_2$ ein NH_3, das entweicht, und eine Imidogruppe bilden.

Da bei Behandlung von Pepton mit salpetriger Säure im günstigsten Falle nur $^1/_3$ des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak entweicht, so folgt, dass nur der kleinere Theil der vorhandenen Stickstoffatome in der Amidform darin enthalten sind. — Eine stickstoffhaltige Atomgruppirung ist es ohne Zweifel, welche Anlass zur sogenannten Biuretreaction der Proteïnstoffe giebt. Diese Reaction ist indess nicht nur dem Biuret und den Proteïnstoffen eigenthümlich; denn sie wird auch mit mehreren Derivaten des Biurets[2]), ferner mit Asparaginsäureanhydrid[3]) und mit einigen Derivaten des Glycocolläthers[4]) erhalten. Guanidin, Kreatin, Harnsäure, Parabansäure, allophansaure Salze geben die Reaction nicht; dagegen giebt Oxamid, mit kalter Kalilauge übergossen, auf Zusatz von Spur Kupfersulfat eine schwache zwiebelrothe Färbung.

Als interessant muss hervorgehoben werden, dass während bei Zersetzung der Eiweisskörper durch Salz- oder Schwefelsäure jene, die Biuretreaction gebende Atomgruppirung bald zerstört wird, sie eine auffallende Beständigkeit bei Oxydation mit Permanganat zeigt, indem selbst bei Anwendung der dreifachen Menge des Oxydationsmittels die syrupösen Oxydationsprodukte des Albumins diese Reaction sehr schön liefern.[5])

---

[1]) Pflüg. Arch. 31, 395.

[2]) Nach mündlicher Mittheilung von Eug. Bamberger geben solche Derivate des Biurets, welche statt eines Sauerstoffatoms ein Schwefelatom oder eine Imidogruppe besitzen, noch die Biuretreaction, nicht dagegen solche, welche Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch Radicale ersetzt enthalten.

[3]) Grimaux, Maly's Jahresber. 1881, S. 3.

[4]) Curtius, Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 755.

[5]) Die Beständigkeit in dieser Hinsicht wurde auch schon von Pott und von Brücke beobachtet.

Was den Sauerstoff betrifft, so ist es wohl das wahrscheinlichste, dass der grösste Theil desselben in Form von Hydroxylen im Eiweisscomplex enthalten ist, wofür mir die leichte Bildung von Kohlehydraten in der Leber zu sprechen scheint. Danilewsky[1]) nimmt Carboxylgruppen im Eiweiss an, indessen die Gründe für diese Annahme scheinen mir nicht hinreichend. Gar viele Stoffe ohne Carboxylgruppen besitzen die Fähigkeit, salzartige Verbindungen zu geben, besonders manche Imidoverbindungen. Die in den aus dem Eiweiss erhaltbaren Amidosäuren enthaltenen Carboxylgruppen können doch kaum fertig gebildet im Eiweisscomplex angenommen werden. Dass indessen mehrere Hydroxylgruppen durch den Einfluss von Säuren Carboxylgruppen liefern können, lehrt die Bildung von Levulinsäure und Ameisensäure aus Levulose.

Dass der Sauerstoff nicht in Form von Aldehyd- oder Ketongruppen vorhanden ist, geht besonders aus dem ganz indifferenten Verhalten des Albumins und Peptons gegen Hydroxylamin hervor. Diese Stoffe erweisen sich selbst nach wochenlanger Berührung mit alkalischer oder saurer Hydroxylaminlösung in allen ihren Eigenschaften unverändert. Auch wird eine für Aldehyde noch so empfindliche alkalische Silberlösung von reinem Eiweiss oder Pepton bei gewöhnlicher Temperatur nicht im mindesten reducirt.[2]) Erst bei längerem Erwärmen findet eine Reduction statt, wobei Produkte von sehr merkwürdigem Verhalten entstehen.[3]) Ich möchte deshalb darauf besonderen Nachdruck legen, dass Aldehydgruppen in dem Eiweiss

[1]) Archiv. des sciences phys. et nat. 1881.

[2]) Ein ganz anderer Fall liegt beim activen Eiweiss lebender Zellen, dem lebenden Protoplasma, vor. Dieses Eiweiss ist ein ausserordentlich labiler Körper, der sehr empfindlich für alkalische Silberlösung, sowie für Hydroxylamin ist und durch Atomumlagerung in das gewöhnliche — passive — Albumin übergeht. Siehe meine Mittheilungen in Pflüger's Archiv 1881—85; ferner die Schrift: Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma, von O. Loew und Th. Bokorny, München 1882.

[3]) Siehe hierüber meine Mittheilung in den Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 2708.

nicht vorhanden sind, weil Petri aus einer rothen Färbung mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure auf das Vorhandensein derselben schliessen will.[1]) Diese Reaction kann nicht als charakteristisch für Aldehyde angesehen werden; denn wie schon E. Fischer und Penzold fanden[2]), wird sie auch mit Aceton, Acetessigester, Phenol, Brenzcatechin und Resorcin erhalten. Ich erhielt dieselbe Reaction auch mit Glycerin, zuckersaurem Kali, Salicylsäure und Gallussäure, nicht dagegen mit Benzoësäure, Amidobenzoësäure, weinsauren Salzen, Guanidin, Parabansäure. Mit Pepton wird die Reaction, wie auch schon Petri angiebt, intensiver erhalten wie mit Eiweiss. Auch Tyrosin giebt die Reaction, aber die analoge Eiweissreaction kann nicht auf den Tyrosincomplex zurückgeführt werden. Ich fand nämlich, dass auch nach mässiger Oxydation (1 : 1) mit Permanganat die aus Eiweiss erhaltenen Produkte, welche Millon's Reaction nicht mehr geben, doch noch schön jene Diazobenzolsulfosäurereaction zeigen.

Eine weitere Frage ist die nach der Existenz von Benzolkernen im Eiweissmolekül. Betrachtet man die empirische Eiweissformel, so muss ein hoher Grad des Ungesättigtsein von Kohlenstoffaffinitäten auffallen, so dass entweder viele doppelte Bindungen oder gegenseitige Bindungen von mehr als je zwei Kohlenstoffatomen angenommen werden müssen. Mit diesem Ungesättigtsein scheinen zwei Thatsachen auf den ersten Augenblick im Widerspruch zu stehen, nämlich die auffallend geringe Menge von Benzolderivaten[3]) einerseits, und die verhältnissmässig grossen Mengen gesättigter Amidosäuren[4]) der Fettreihe andererseits. Von einiger Wich-

[1]) Zeitschr. physiolog. Chem. 8, 291. Vergl. damit auch die Mittheilung W. Zahn's, Ber. Berl. chem. Ges. Ref. 290 (1884).

[2]) Das. 1883, S. 657.

[3]) So liefert das Eiweiss bei Oxydation mit Permanganat nur 1,6 % Benzoësäure, und bei Spaltung mit Salzsäure weniger als 5 % Tyrosin.

[4]) Vergl. hier besonders Schützenberger's Angaben, Chem. Centralbl. 1875 und 1876.

tigkeit schien es mir, in Bezug hierauf die Menge Brom zu bestimmen, welche sich zum Eiweiss addiren kann. (Hierüber weiter unten.)

Es wird vielfach im Eiweissmolekül die Existenz zweier Benzolkerne, eines nicht hydroxylirten und eines hydroxylirten, angenommen; ersterer kommt bei Zersetzung des Albumins durch Säuren als Phenylamidopropionsäure (bei Oxydation als Benzoësäure) zum Vorschein, letzterer als Tyrosin. Vieles spricht zu Gunsten dieser Ansicht; indessen muss man doch berücksichtigen, dass stark ungesättigte Ketten leicht zur Ringbildung geneigt sind, wofür die neuere Chemie zahlreiche Beispiele geliefert hat. Ich möchte zur Ansicht hinneigen, dass beide Benzolkerne sehr weit vorgebildet sind, so dass schon ein kleiner Anstoss genügt, sie fertig zu bilden und aus dem Molekül loszulösen, dass aber wieder bei anderen Einflüssen die Fertigbildung der Ringe verhindert werden kann. Man vergegenwärtige sich nur, dass unter oxydirenden Processen häufig Kohlenstoffatome verbunden werden können[1]), Wasserstoffatome dabei zu wandern vermögen[2]) und wasserstoffreichere Atomgruppen entstehen.[3]) — Richtig ist, dass Benzoësäure auch bei sehr vorsichtiger Oxydation des Albumins entsteht, bei Vermeidung von Wärme, und von saurer oder stark alkalischer Beschaffenheit der Flüssigkeit; indessen die Menge bleibt weit hinter der Berechnung zurück, was in Anbetracht der Beständigkeit der Benzoësäure gegen Permanganat immerhin auffällig ist. Ich erhielt 1,6 %, Subbotin nur 1,5 %, während mindestens 7 % hätten erhalten werden müssen.

Dass der hydroxylirte Benzolkern im Eiweiss präexistirt,

---

[1]) Phenylacetylen giebt Diphenyldiacetylen (Baeyer); Cyanwasserstoff giebt Oxamid; Ameisensäure wird zu Oxalsäure.

[2]) So giebt Benzoylcarbinol Mandelsäure. Es wird also während der Oxydation die Gruppe CO zu CHOH. Siehe Ber. Berl. chem. Ges. 14, 2100 und 16, 1290. (Zincke, Plöchl.)

[3]) So fand z. B. A. Baeyer, dass Hydromellithsäure bei Oxydation Essigsäure liefert. Die Gruppe CH_2 wird also zu CH_3. Dass hierbei ein Nebenprocess unter Wasserspaltung vielleicht stattfindet, ändert am Gesammtresultat nichts.

wird aus der Fähigkeit des letzteren, Millon's Reaction zu geben gefolgert; da indessen die saure Mischung stark gekocht werden muss, so ist auch hier Vorsicht in der Schlussfolgerung nöthig. Für die Präexistenz derselben kann noch angeführt werden, dass ebenso leicht wie das Tyrosin durch Oxydation gänzliche Zerstörung erfährt, so auch jene Gruppe im Eiweiss, welche Veranlassung zu Millon's Reaction giebt. Es ist eine der ersten Wirkungen des Kaliumpermanganats auf Eiweiss, dass die Fähigkeit verschwindet, Millon's Reaction zu geben.

Was nun die Frage nach der Existenz von doppelten Bindungen betrifft, so ist zu bemerken, dass nascirender Wasserstoff nicht die mindeste Veränderung des Albumins oder Peptons herbeiführt. Dagegen addirt sich Brom. 100 Grm. käufliches Hühnereiweiss wurden im fein zerriebenen und gut getrockneten Zustande mit 50 Ccm. Brom unter Abkühlung gemischt und das Gemenge mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierbei machen sich nur sehr geringe Mengen HBr bemerklich.

Das Albumin verwandelte sich allmählich in eine halbflüssige Masse, welche selbst nach längerem Waschen mit Wasser gelb von locker gebundenem Brom blieb und noch lange Zeit stark nach Brom roch. Dieser Erscheinung des locker gebundenen Broms begegnen wir öfters, z. B. bei Salzen des Pyridins, Piperidins und Chinolins, also bei tertiär und secundär gebundenem Stickstoffe. Eine solche anhaltend mit Wasser gewaschene, aber noch gelb gefärbte und nach Brom riechende Portion ergab, bei 100° getrocknet, 24,02 % Brom.

0,517 Grm. gaben 0,292 Grm. AgBr.

Bei sehr lange fortgesetztem Auswaschen mit Wasser fängt die Substanz allmählich sich zu lösen an, ebenso wenn man durch Zink und Salzsäure oder durch primäres Natriumsulfit das locker gebundene Brom entfernt, wobei der Körper völlig weiss wird. Eine Portion des Präparates wurde mit concentrirter Lösung von Natriumsulfit in einer Reibschale durchgearbeitet bis zur Entfernung der gelben Färbung, hierauf noch mehrmals mit solcher Salzlösung behandelt, bis diese nur noch Spuren Brom aufnahm, dann mit Wasser

gewaschen, bis die Substanz sich zu lösen anfing, was freilich noch vor völliger Entfernung des Natriumbisulfits der Fall war. Das dann bei 100° getrocknete Präparat ergab noch 14,1 % Asche (Na_2SO_4); 0,748 Grm. gaben 0,244 Grm. AgBr, was nach Abzug der Asche = 16,16 % Brom entsprechen würde. Nur diese, durch Natriumbisulfit in der Kälte nicht entfernbare Menge Brom können wir als festgebundene betrachten. Auf Lieberkühn's Formel:

$$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$$

bezogen, würde jene Menge Brom nur 4 Atomen Br entsprechen, daher nur auf zwei solche doppelte Bindungen deuten, welche durch Brom in einfache verwandelt werden können (verlangt 16,5 % Br).

Ueber den oben erwähnten gelben, noch locker gebundenes Brom enthaltenden Körper sei noch bemerkt, dass er sich unter Stickstoffentwickelung in Ammoniak löst und diese Lösung auf Zusatz von Säuren einen weissen Niederschlag giebt, der weniger Brom enthält als das mit Natriumbisulfit behandelte Bromalbumin; 0,638 Grm. gaben 0,198 Grm. AgBr = 13,10 % Br.

Weiter sei erwähnt, dass das Bromalbumin seinen Schwefel mit Alkali nicht mehr als H_2S abspaltet, Millon's Reaction nicht mehr giebt, wohl aber noch die Biuretreaction; dass ferner nach anhaltendem Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler wohl ein Körper erhalten wird, der die wesentlichsten Eigenschaften des Leucins zeigt, aber keine Spur einer tyrosinähnlichen Substanz.

Das Eiweiss wurde zwar schon mehrmals in Bezug auf sein Verhalten zu Brom studirt, so von Hlasiwetz und Habermann[1]), von W. Knop[2]) und von Berwarth[3]), allein diese Versuche waren in ganz anderer Weise und mit ganz anderen Zielen angestellt. Die Ersteren erhitzten die Eiweissstoffe mit Brom und Wasser in verschlossenen Flaschen auf 50°, es war also Bromaddition, Substitution

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 304.
[2]) Chem. Centralbl. 1875, S. 396.
[3]) Jahresber. d. Chem. 1879, S. 871.

durch Brom, Oxydation und Spaltung durch gebildete HBr zu berücksichtigen; die erhaltenen Produkte können daher unmöglich einer glatten Reaction entsprungen sein, sie bestanden aus Tribromessigsäure, Oxalsäure, Bromanil, Bromoform[1]), Leucin, Leucinimid, Asparaginsäure und Tribromamidobenzoësäure (?). Tyrosin konnte nicht gefunden werden. — Knop kochte eine Mischung von Brom, Bromwasserstoff und Eiweiss mit Alkohol; auch die Produkte hier können mannichfaltigen Einflüssen ihre Existenz verdanken.

Erhöhtes Interesse knüpft sich an den Leucin liefernden Complex, da von den aus Albumin erhaltbaren Amidosäuren Leucin weitaus das Hauptprodukt bildet. Nach Ansicht Schützenberger's ist, wie schon erwähnt, das Eiweiss ein complexes Ureïd, nach anderen ein Guanidinderivat und die mittelst Schwefelsäure, Salzsäure oder Aetzbaryt erhaltenen Amidosäuren sind in Form von Radicalen wesentlich vorgebildet im Eiweissmolekul enthalten. Wäre dieses richtig, so müsste bei monatelangem Stehen mit mässig concentrirter Schwefelsäure doch jedenfalls dieselbe Spaltung zu erreichen sein, wie bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Ich liess Eiweiss 6 Monate lang mit Schwefelsäure von 90, 80 und 60 % stehen ohne dass die Veränderung weiter gegangen wäre, als bis zur Peptonisirung. Ferner reducirt, wie ich mich an einer grossen Anzahl von Körpern überzeugt habe, jeder Körper, der die Gruppe CH_3-CH_2- enthält, bei gewöhnlicher Temperatur Ueberosmiumsäure. Ich habe bis jetzt keine Ausnahme von dieser Regel entdecken können. Nun reducirt Leucin, Eiweiss (reines) aber nicht!

Ferner lässt sich einwenden, dass bei Präexistenz des Leucincomplexes das Eiweiss mit Permanganat auch Baldriansäure liefern müsste, was aber nicht der Fall ist. Neubauer[2]) hat Leucin[3]) mit Chamäleonlösung oxydirt und

---

[1]) Die Menge des gefundenen Bromoforms ist auffallend gross: aus Legumin 44,9 %, aus Eiweiss 29,9 %. Die Mengen der Bromessigsäure betrugen 16—22 %.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 59.

[3]) Neubauer verwendete offenbar das aus Eiweiss erhaltene, nicht das synthetische Leucin. Ersteres dürfte nicht von der normalen

zwar erwärmte er die Mischung gegen Ende der Operation und setzte so lange von der Chamäleonlösung zu, bis die rothe Färbung stehen blieb. Er fand dann, dass Valeriansäure und Oxalsäure entstanden waren. Ich habe nun bei meinen zahlreichen Versuchen der Eiweissoxydation mit Permanganat niemals Valerian- oder Buttersäure wahrgenommen. Auch haben weder Städeler[1]), noch Lossen[2]), noch Subbotin[3]) etwas davon erwähnt. Nur Pott[4]) erwähnt bei Oxydation des Conglutins das Auftreten von Buttersäure. Nun mag das Conglutin in seiner Constitution ja abweichen von Albumin; es muss aber auch beachtet werden, dass Pott selbst angiebt, mehrmals das nicht vollständig gereinigte Präparat verwendet zu haben. Zudem fehlen auch die analytischen Data.

Für die Präexistenz des Leucincomplexes spricht nach Einigen, dass das Leucin auch durch Einwirkung eines ungeformten Ferments, des Trypsins, auf Eiweiss entsteht, die Wirkungen dieser Fermente seien aber lediglich hydrolytischer Natur. Dieser Einwand scheint mir nicht stichhaltig. Ich meine, man darf aus der uns wohlbekannten Wirkungsart dieser Stoffe auf Rohrzucker, Stärkemehl und Glycoside nicht direct auch auf die Wirkungen bei dem lockeren mit stickstoffhaltigen Atomgruppirungen durchsetztem Eiweissmolekul schliessen. Der Unterschied in der Wirkung ungeformter und geformter Fermente ist kein wesentlicher, sondern lediglich ein gradueller, wie auch L. Liebermann[5]) mit Recht hervorhob und an Beispielen erläuterte. Ein festerer Bau kann durch eine gewisse Kraft möglicherweise nur hydrolytisch gespalten werden, während

---

Capronsäure, sondern wahrscheinlich von der Methyl-Propyl-Essigsäure abstammen. Die von Schützenberger ebenfalls erhaltene Amidovaleriansäure gehört nach Lipp (Ann. Chem. Pharm. 211, 354) der normalen Kette an.

[1]) Dies. Journ. 1857, S. 252.
[2]) Lieb. Ann. 201, 372.
[3]) Chem. Centralbl. 1865, S. 594.
[4]) Dies. Journ. [2] 5 u. 6.
[5]) Chem. Centralbl. 1883, S. 283.

ein weniger fester durch dieselbe schon eine Zerreissung von Kohlenstoffketten und Atomumlagerung erfahren kann. Und wie leicht werden oft Kohlenstoffketten durch gewisse Verhältnisse im Molekül zerreissbar! Man denke nur an das Verhalten des Acetessigesters gegen Kalilauge, die Bildung von Milchsäure aus Glycose durch verdünntes Kali bei mässiger Temperatur (Nencki; Kiliani), die interessante so äusserst leicht in wässeriger Lösung vor sich gehende Spaltung der Isonitrosomalonsäure (Baeyer) und die Spaltung des Diacetonamins durch Einwirkung von Blausäure (Ber. Berl. Chem. Ges. 14, 1962).

Werthvolle Aufschlüsse über die Natur der im Eiweissmolekül vorhandenen Atomgruppirungen erhoffte man durch Oxydation zu erhalten. Betrachtet man nun die mittelst Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäuremischung erhaltenen Körper, so können diese als Oxydationsprodukte derjenigen Amidosäuren aufgefasst werden, welche bei der tiefeingreifenden Schwefelsäurebehandlung entstehen. Man hat bei diesen Mitteln eben wieder zwei zugleich wirkende Factoren, die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure und die oxydirende des Braunsteins oder der Chromsäure. Auch bei Anwendung von Salpetersäure allein kommen hier die zwei Factoren in Betracht, während die Anwendung von salpetriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur eher geeignet war, neue Gesichtspunkte zu eröffnen. Bei diesem Process ist jedoch nur Pepton, nicht das Eiweiss, welches hierbei sofort coagulirt und sich der weiteren Einwirkung entzieht, verwendbar. Ein beiläufig angestellter Versuch lieferte mir unter starker Gasentwicklung einen gelben, amorphen schwerlöslichen Körper, welcher beim Erhitzen nach verbranntem Horn roch, Millon's Reaction noch lieferte, in Alkalien sich löste, durch reducirende Mittel farblos wurde und die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht gab. Mit Kalilauge erwärmt bildet er Schwefelkalium, hat also in dieser Beziehung noch das Verhalten des Albumins, resp. Peptons. Da er bei längerem Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure noch Leucin lieferte, so scheint mir, dass die im Leucin zum Vorschein kommende Amidogruppe

im Eiweiss selbst nicht als solche, sondern als secundär oder tertiär gebundener Stickstoff vorhanden ist.

Von allen Oxydationsmitteln schien das Kaliumpermanganat am meisten zu versprechen. Als es noch ein Dogma war, dass der Harnstoff ein directes Oxydationsprodukt der Eiweisskörper sei, als die schönen Entdeckungen Neucki's, Voit's, Salkowsky's, Knieriem's u. a. noch nicht gemacht waren, welche bewiesen, dass Amidosäuren und Ammoniaksalze im Körper der Säugethiere in Harnstoff übergehen, dass also letzterer ein synthetisches Produkt sei, glaubte man durch künstliche Oxydation Eiweiss ebenfalls in Harnstoff überführen zu können.[1])

Lossen, der die Oxydation mit Permanganat in sehr grossem Maassstabe ausführte — einmal mit 1000 Grm. Eiweiss — erhielt etwa 1 pro Mille Guanidin; doch darf daraus ebensowenig auf die Guanidinnatur, als aus Schützenberger's Resultaten auf die Harnstoffnatur des Albumins geschlossen werden. Letzterer erhielt bei Spaltung mit Barythydrat Kohlensäure und Ammoniak im Verhältniss von 1:2. Allein es liessen sich wohl mancherlei complexe Verbindungen denken, welche bei Zersetzungen ein solches Resultat geben könnten. Zudem hat weder Oxydation, noch „Spaltung" durch Trypsin in möglichst neutraler Lösung zum Harnstoff geführt.[2])

Ueber die wesentlichen Produkte, welche die Oxydation mit Permanganat liefert, wissen wir bis jetzt sehr wenig. Städeler[3]) und Subbotin[4]) erwähnen wohl Essigsäure und Ameisensäure, lassen aber die Frage, was für stickstoffhaltige Oxydationsprodukte entstehen, aus dem Spiele.

Lossen[5]) erwähnt amorphe Substanzen, Pott[6]) syrupöse stickstoffhaltige Säuren und was einigermassen von In-

---

[1]) Man sehe die Controverse zwischen Béchamp und Ritter einerseits, Städeler, Lossen, Loew, Tappeiner andererseits.

[2]) O. Loew in Pflüg. Arch. 31, 396.

[3]) Dies. Journ. 72, 251.

[4]) Chem. Centralbl. 1865, S. 593.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 201, 369.

[6]) Dies. Journ. [2] 5 u. 6.

teresse ist, eine geringe Menge Asparaginsäure. Ich versuchte daher hauptsächlich dieser stickstoffhaltigen Oxydationsprodukte halber von Neuem, mittelst Permanganat zu greifbaren Resultaten zu gelangen. — Der erste Versuch beschäftigte sich lediglich mit der Frage, ob Benzoësäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, bei grosser Verdünnung und Vermeidung saurer oder stark alkalischer Reaction entsteht. 50 Grm. trocknes Hühnereiweiss in 1 Liter Wasser gelöst wurden mit 100 Grm. $KMnO_4$, in 2 Liter gelöst — beide Lösungen 12° warm — gemischt, wobei die Temperatur infolge der sofort vorsichgehenden Einwirkung auf 16° stieg. Die Entfärbung des Chamäleons war aber selbst nach 6 Tagen Stehen bei 12°—18° nicht vollständig, weshalb etwas primäres Natriumsulfit zugesetzt wurde. Das klare wasserhelle Filtrat wurde mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und sofort mehrmals mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt, der abgehobene Aether dann mit Kalilauge behandelt und letztere wiederum, nach dem Ansäuern, mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten eine Krystallmasse, welche beim Umkrystallisiren rein erhalten wurde und sich als Benzoësäure erwiess, deren Menge = 1,6% des angewandten Albumins entsprach.[1]) Alle Eigenschaften stimmten überein, ferner wurde der Schmelzpunkt zu 120° und der Silbergehalt des Silbersalzes zu 47,2% gefunden, während 47,16% Ag verlangt werden.

0,216 Grm. gaben, bei mässiger Temperatur getrocknet, beim Glühen 0,102 Grm. Ag.

Beim folgenden Versuche wurde die Menge des Chamäleons verringert, und das Hauptaugenmerk auf die gebildeten Fettsäuren gerichtet. 100 Grm. fein zerriebenes, bei 50° getrocknetes Hühnereiweiss wurde zuerst mehrere Tage mit Chloroform kalt stehen lassen, um die im Hühnereiweiss gewöhnlich vorkommenden Spuren von Lecithin zu entfernen, dann in 1600 Grm. Wasser gelöst und das Filtrat mit einer Lösung von 100 Grm. $KMnO_4$ in 1600 Grm. Wasser bei

---

[1]) Subbotin, welcher $3^1/_2$mal so viel $KMnO_4$ als Eiweiss anwandte und in der Wärme operirte, erhielt, wie oben erwähnt, 1,5%.

12° gemischt. Die Entfärbung war nach 12 Stunden vollendet, beim Oeffnen der Flasche zeigte sich kein Druck. Das Filtrat vom Mangansuperoxydhydrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag (A) enstand, das Filtrat hiervon aber mit Kalilösung wieder genau neutralisirt und eingedampft. Die vom auskrystallisirtem schwefelsaurem Kali abgegossene syrupöse Mutterlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wobei ein zäher Niederschlag (B) ausfiel, und die davon abgegossene Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Barytwasser genau neutralisirt und zur Krystallisation eingeengt. Die gebildeten Krystalle waren schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich; die wässrige Lösung derselben reducirte Silber- und Mercuronitrat beim Erwärmen, Sublimat wurde zu Calomel. Beim Behandeln mit Schwefelsäure machte sich der scharfe Geruch der Ameisensäure bemerklich, dagegen konnte keine Spur eines ranzigen Beigeruchs nach Butter- oder Baldriansäure wahrgenommen werden.

Die syrupöse Mutterlauge der Krytalle, die wesentlich aus ameisensaurem Baryt bestanden, gab ebensowenig beim Ansäuern[1]) einen ranzigen Geruch. Die Hauptmasse dieser Mutterlauge wurde mit etwas Alkohol versetzt, wobei ein Theil ausgefällt wurde (I), die abgegossene Flüssigkeit verdunstet zur Trockne (II) und beide Fractionen bei 110° getrocknet.

I. 0,428 Grm. gaben 0,397 Grm. $BaSO_4$ = 54,53 % Ba.
II. 0,188 „ „ 0,174 „ „ = 54,48 „ „

Essigsaurer Baryt enthält 53,7 % Ba, es lag hier also essigsaurer Baryt mit noch geringer Beimengung von ameisensaurem Baryt vor.

Bei Wiederholung des Versuches wurde das Destillat der flüchtigen Säuren in 3 Fractionen aufgefangen, jede für sich mit Na_2CO_3 neutralisirt und nach dem Einengen mit Silbernitrat versetzt und bis zur Zerstörung der Ameisensäure erwärmt und noch heiss filtrirt. Die beim Erkalten

[1]) Der dabei auftretende Geruch erinnerte lediglich an Essigsäure.

sich ausscheidenden Silbersalze wurden, bei gelinder Wärme getrocknet, auf ihren Silbergehalt geprüft.

I. 0,119 Grm. gaben 0,077 Grm. Ag = 64,7 % Ag.
II. 0,194 „ „ 0,126 „ „ = 64,9 „ „
III. 0,140 „ „ 0,090 „ „ = 64,6 „ „

Essigsaures Silber verlangt 64,4 % Ag.

Es lag also keine höhere Fettsäure als Essigsäure vor; auch bei den späteren Versuchen, welche mit grösseren Mengen $KMnO_4$ ausgeführt wurden, habe ich niemals Butter- oder Baldriansäure bemerken können.

Der Destillationsrückstand wurde mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine aus Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse zurückliess, welche weder Benzoësäure noch Bernsteinsäure enthielt, sondern lediglich aus Oxalsäure (1,4 Grm.) bestand, wofür nicht nur das Verhalten gegen Kalksalze sprach, sondern auch die Analyse ihrer Kalkverbindung. Diese gab bei 100° getrocknet 27,30% Ca:

0,520 Grm. gaben 0,357 Grm. $CaCO_3$.
Die Verbindung C_2O_4Ca, H_2O enthält 27,39 % Ca.

Während nun bei Anwendung gleicher Theile $KMnO_4$ und Albumin noch keine Benzoësäure entstanden war, wurde dieselbe doch bei weiterer Behandlung der mit etwas Alkalizusatz in Wasser gelösten Niederschläge A und B (siehe oben) mit Chamäleon erhalten, doch fehlte auch hier unter den Oxydationsprodukten jede Spur Butter- oder Baldriansäure. Jene Niederschläge A und B sind stickstoffreich, riechen beim Verbrennen nach verbranntem Horn, geben nicht Millon's-, wohl aber die Biuretreaction, enthalten Schwefel, der aber mit Kalilauge nicht als H_2S abgespalten wird, und sind offenbar noch hoch complicirten Charakters. Sie bestehen aus einem Gemenge; wenigstens gelang es mir, A in 2 Theile zu trennen, einen schon durch Essigsäure fällbaren Theil und einen, der durch diese Säure nicht, sondern erst durch die stärkere Schwefelsäure gefällt wird. Bei Steigerung der Mengen $KMnO_4$ liefert das Albumin immer weniger dieser Niederschläge, statt deren treten syrupöse

stickstoffhaltige Säuren auf, welche ebenso wie jene Körper in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen sind.

Wenngleich nun jene Niederschläge A und B wenig zu weiteren Studien einluden, so schien es mir doch interessant genug, ihr Verhalten gegenüber den zersetzenden Einflüssen starker Säuren zu prüfen. Ich oxydirte nun 100 Grm. Eiweiss mit 150 Grm. $KMnO_4$ in der oben beschriebenen Weise, stellte mir die Niederschläge A und B dar und erwärmte sie nach dem Trocknen 12 Stunden mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Die Lösung wurde dann zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleihydroxyd gekocht, das Filtrat mit H_2S entbleit, dann nach Entfernung des noch vorhandenen H_2S durch Kochen der Rest des noch vorhandenen HCl mittelst Ag_2O entfernt und das mit H_2S entsilberte Filtrat eingedampft. Nun zeigten sich überraschender Weise bei A sowohl als bei B leucinartige Krystallisationen in der für das unreine Leucin so charakteristischen Kugelform. Auch das Verhalten beim Erhitzen, das wollige Sublimat, der eigenthümliche Geruch dabei, ferner die Scherer'sche Reaction schien auf Leucin hinzuweisen. Indess das Verhalten der Kupferverbindung, welche nach der Ausscheidung wieder leicht in warmem Wasser löslich war, deutete in beiden Fällen auf das nächst niedere Homologe, die Amidovaleriansäure. Die aus A erhaltene Krystallmasse[1]) wurde mehrmals umkrystallisirt, dann mit Kupferhydroxyd bis zur Sättigung gekocht. Da die dunkel lasurblaue Flüssigkeit beim Erkalten nichts ausfallen liess, so wurde eingeengt, wobei ein Kupfersalz erhalten wurde, welches nach dem Umkrystallisiren und Trocknen einen Gehalt von 21,26% Cu ergab. 0,308 Grm. lieferten 0,082 Grm. CuO. Nun verlangt Leucinkupfer = 19,62% Cu; amidovaleriansaures Kupfer = 21,48% Cu. Auch die Bestimmung des Cl in der salzsauren Verbindung, welche mit der nöthigen Vorsicht dargestellt und umkrystallisirt wurde stimmte auf Amidovaleriansäure.

---

[1]) Die Mutterlangen davon schienen niedere Homologe zu enthalten, doch gelang deren Isolirung nicht.

0,146 Grm. der salzsauren Verbindung gaben 0,133 Grm. AgCl = 22,5 % Cl; die Verbindung $C_5H_{11}NO_2$, HCl enthält 23,1 %.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Menge des Permanganats vermehrt bei gleichzeitiger Steigerung der Temperatur. 100 Grm. Eiweiss wurden in 1 Liter Wasser gelöst (Temp. = 15°), ferner 100 Grm. $KMnO_4$ in 1,5 Liter bei 25°. Nach der Mischung stieg die Temperatur auf 35°. Am folgenden Tage wurde zu dem bereits farblos gewordenen Gemisch von 18° eine 59° warme Lösung von noch 200 Grm. $KMnO_4$ in 2 Liter Wasser gegeben und gut umgerührt; die Mischungstemperatur war 36,5°, also fand kaum eine Wärmebildung mehr statt. Da die Entfärbung nur sehr langsam fortschritt, wurde die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt, um alles Kalium des $KMnO_4$ zu binden und auf 65° erwärmt. Die so nach kurzer Zeit entfärbte Flüssigkeit, wurde noch warm filtrirt, das Filtrat mit Kalilauge neutralisirt und die beim Eindampfen auf ein kleines Volum sich ausscheidenden Krystallmassen (K_2SO_4) entfernt. Zuletzt blieb eine syrupöse Mutterlauge, welche weder mit essigsaurem Kupfer, noch mit Quecksilberchlorid, noch mit Phosphorwolframsäure, dagegen mit Bleizucker einen Niederschlag gab. Sie gab nicht Millon's, dagegen in intensiver Weise die Biuretreaction. Die Hauptmasse des Syrups sind offenbar stickstoffhaltige Säuren, bei denen jedoch weder Trennung durch Lösungsmittel, noch partielle Fällung der Barytverbindungen, noch Fällung mit Bleisalzen zur Gewinnung gut charakterisirter Verbindungen führte. Ich prüfte auf Beimengungen der verschiedensten Art und fand, dass offenbar weder Amidosäuren noch Butter-, Baldrian- oder Capronsäure vorhanden waren. Jedoch liessen sich Essigsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure[1]) und Ammoniak nachweisen. Die Hauptmasse des Syrups wurde mit concentrirtem heissen Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, und der Niederschlag, der aus bern-

[1]) Diese Säure ist bis jetzt bei Oxydation des Eiweisses noch nicht beobachtet worden; dagegen bildet sich nach Mühlhäuser bei Oxydation mit Königswasser Fumarsäure (Ann. Chem. Pharm. 90, 171).

steinsaurem und oxalsaurem Baryt bestand, entfernt. Zur Flüssigkeit wurde noch Baryt in ziemlichem Ueberschusse gegeben und die Mischung in einer Flasche mit engem Halse 6 Stunden lang gekocht. Hierbei entwickelte sich fort und fort Ammoniak, und vermehrte sich der am Boden sitzende Niederschlag (a). Dieser wurde abfiltrirt, und das Filtrat mit weiterem Barytzusatze noch 18 Stunden gekocht, wobei von Neuem ein Niederschlag (b) sich bildete und noch eine grosse Menge Ammoniak sich langsam abspaltete. Die Fähigkeit, die Biuretreaction zu geben, war nun verschwunden. Der Niederschlag (a) bestand im Wesentlichen aus einem Gemenge von kohlensaurem und schwefligsaurem[1]) Baryt; (b) war lediglich kohlensaurer Baryt. Die vom Niederschlag (b) abfiltrirte Flüssigkeit, vom überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure genau befreit, löste jetzt Kupferhydroxyd mit tiefblauer Farbe auf, gab tiefe Braunfärbung mit Eisenchlorid und reducirte Mercuronitrat, was auf die Bildung von Amidosäuren deutete. In der That schied die zum Syrup eingeengte Flüssigkeit bald reichlich die so charakteristischen, auf Leucin oder Amidovaleriansäure deutenden kugeligen Krystallmassen aus. Das Verhalten der Kupferverbindung deutete auf letztere, was auch die Analyse bestätigte. Mit Thierkohle entfärbt und wiederholt umkrystallisirt, zuletzt aus mit etwas Ammoniak versetztem Alkohol, dann bei 100° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

0,105 Grm. gaben 0,089 Grm. H_2O und 0,200 Grm. CO_2.
0,149 „ „ 15,8 Ccm. N bei 725 Mm. Bar. und 22° T.

	Gefunden.	Verlangt für $C_5H_{11}NO_2$.
C	51,94[2])	51,28
H	9,42	9,40
N	11,50	11,96
O	—	27,36
		100,00

[1]) Die schweflige Säure wurde nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch Ueberführung in H_2S durch Zink und Salzsäure erkannt. Offenbar ist also der Schwefel des Albumins trotz der weitgehenden Oxydation noch im organischen Complex gewesen.

[2]) Es scheint hier also trotz des wiederholten Umkrystallisirens

Um zu entscheiden, ob diese Verbindung identisch mit der von E. Schulze aus Lupinenkeimlingen erhaltenen[1]) ist, wären weitere Studien nöthig; die Haupteigenschaften stimmten so weit, dass die Identität wahrscheinlich ist.

Es liegt nahe, das Verschwinden der Fähigkeit, die Biuretreaction zu geben, mit der Spaltung der syrupösen stickstoffhaltigen Säuren in CO_2, NH_3 und Amidovaleriansäure in Beziehung zu bringen und in jenen Säuren als Hauptmasse Uramidovaleriansäure zu vermuthen. Nur weitere Studien können diese Frage entscheiden; erwähnt sei indess, dass Uramidosäuren — ich versuchte allerdings nur Hydantoïnsäure — die Biuretreaction nicht geben.

Bei weiterer Steigerung der Menge $KMnO_4$ verringerte sich die Menge der syrupösen Körper, es trat mehr CO_2, Bernsteinsäure, Essigsäure und Ammoniak auf. 100 Grm. Eiweiss, gelöst in 2 Liter Wasser, wurden mit 400 Grm. $KMnO_4$, gelöst in 8 Liter, welche diesmal schon vor dem Mischen mit der Eiweisslösung den Zusatz der zur Bindung des Kaliums nöthigen Schwefelsäuremenge erhalten hatten, gemischt. Die Temperatur stieg auf 30°; doch die Entfärbung war selbst nach 4 Tagen nicht vollständig; weshalb nochmals kurze Zeit erwärmt wurde. Die vom Spitzbeutel ablaufende klare Flüssigkeit wurde nun direct, ohne ein Einengen vorzunehmen mit Mercurinitrat gefällt (I). Das Filtrat hiervon lieferte nach dem Neutralisiren mit Soda von Neuem einen Niederschlag mit demselben Reagens (II). Das Filtrat hiervon, eingedampft auf 1 Liter, gab wieder einen Niederschlag mit diesem Reagens (III).[2])

---

noch immer eine geringe Menge einer C-reicheren Verbindung im Präparat vorhanden gewesen zu sein.

[1]) Die Auffindung dieser Verbindung in den Axenorganen der Lupinenkeimlinge von E. Schulze hat deshalb ein erhöhtes Interesse, weil bei der Keimung Spaltung und Oxydation vielfach neben einander verlaufen. Es ist wohl möglich, dass sie hier aus bereits partiell oxydirtem Proteïnstoff entsteht.

[2]) Das Filtrat von III wurde mit H_2S vom Hg befreit und, mit Kali neutralisirt, eingedampft. Neben Kaliumsulfat und Nitrat war besonders essigsaures und bernsteinsaures Salz vorhanden. Die Biuretreaction wurde mit dieser Flüssigkeit nicht mehr erhalten.

Ferner wurde das Mangansuperoxydhydrat, welches trotz des langen Auswaschens noch immer viel organische Materie enthielt, mit einer 0,5 procentigen Kalilösung kalt extrahirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Essigsäure ebenfalls mit Mercurinitrat gefällt (IV). Diese 4 Niederschläge wurden nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und in der Wärme mit H_2S zersetzt. Beim Einengen der Filtrate von I, II und IV schied sich eine schwerlösliche Substanz aus, welche dem mikroskopischen Habitus und dem chemischen Verhalten nach überall dieselbe war; in I war sie in grösster Menge vorhanden. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Ausscheidung aus I abfiltrirt (F), aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so vollkommen farblos erhalten. Dieser in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Körper verflüchtigte sich beim Erhitzen ohne Verkohlung, gab mit Kalilauge gekocht viel Ammoniak, während die dann mit Essigsäure neutralisirte Lauge mit Chlorcalcium einen Niederschlag vom Verhalten des oxalsauren Kalkes lieferte. Die Vermuthung, dass in jener schwerlöslichen Substanz Oxamid vorlag wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,102 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,505 Grm. Platinsalmiak = 31,29 % N.

Oxamid verlangt 31,81 % N.

0,150 Grm. des auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Kalksalzes gaben 0,102 Grm. $CaCO_3$ = 27,20 % Ca.

Oxalsaurer Kalk, bei 100° getrocknet, verlangt 27,39 % Ca.

Das hier eigenthümlicherweise auftretende Oxamid ist jedenfalls ein synthetisches Produkt, entstanden aus gebildeter Blausäure unter Oxydation und Wasseraufnahme. Ich hatte in der That bei diesem Eiweissoxydationsversuch einen deutlichen an Blausäure und Cyan erinnernden Geruch wahrgenommen. Dass Blausäure sehr leicht in Oxamid übergeht, ist bekannt; schon Wasserstoffsuperoxyd bewirkt dieses (Attfield). Ich glaube, man darf hier noch einen Schritt weiter gehen und das von Lossen aus Eiweiss erhaltene Guanidin ebenfalls auf einen synthetischen Process zurückführen; die durch Oxydation erhaltenen Reste CN und NH_2

verbinden sich im Status nascens zu Cyanamid, welches bei weiterer Ammoniakeinwirkung das Guanidin liefert.

Aus dem obenerwähnten Filtrat (F) wurde die Schwefelsäure mit Baryt genau ausgefällt, aus dem Filtrat die vorhandene HCl[1]) durch Ag_2O, und das mit H_2S entsilberte Filtrat, welches neben viel organischer Materie noch salpetersaures Ammoniak enthielt, zum dünnen Syrup eingedampft. Da sich aus diesem sauer reagirenden Syrup selbst nach 8 Tagen nichts Krystallisirtes abschied, wurde er wieder verdünnt und mit heiss gesättigtem Barytwasser so lange versetzt, als noch ein Niederschlag ausfiel. Dieser erwies sich als bernsteinsaurer Baryt; denn mit Salzsäure versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt hinterliess dieser beim Verdunsten eine in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirte Säure, welche beim Erhitzen stechende, zum Husten reizende Dämpfe verbreitete, ein schwerlösliches Kalksalz, dagegen ein leicht lösliches Magnesiasalz gab, und deren neutrale Alkalisalze mit Eisenchlorid einen tiefbraunen Niederschlag lieferten. Die umkrystallisirte Säure schmolz genau bei 180°. Ihr Natronsalz wurde mit Chlorbarium gefällt und der gewaschene Niederschlag, bei 100° getrocknet, auf den Ba-gehalt untersucht.

0,1281 Grm. gaben 0,1002 Grm. $BaCO_3$ = 54,29 % Ba.
Bernsteinsaurer Baryt verlangt 54,15 % Ba.

Das Filtrat vom oben erhaltenen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt scheint unter anderem Oxaminsäure enthalten zu haben; denn beim Kochen mit Natronlauge entstand viel oxalsaures Salz. Die Niederschläge II und IV waren viel geringer als I, und lieferten im Wesentlichen dieselben Resultate. (III) gab kein Oxamid, dagegen auch Bernsteinsäure. Nach Asparaginsäure suchte ich hier ebenso vergeblich, wie bei I und II.

Resumé.

1) Es ist undenkbar, dass die vielen verschiedenen Körper, welche unter verschiedenen Einflüssen aus Eiweiss ent-

[1]) Aus dem geringen NaCl-Gehalt des Hühneralbumins stammend.

stehen können, alle mehr oder weniger vorgebildet in diesem Molekül enthalten seien. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass das Eiweiss infolge specifischer Atomstellungen eine solche Beweglichkeit besitzt, dass leicht zu Neugruppirungen Veranlassung gegeben wird. Die Frage, was für Atomgruppirungen fertig gebildet im Eiweiss existiren, ist deshalb mittelst unserer meisten gewöhnlichen Methoden schwierig zu entscheiden.

2) Der Sauerstoff ist nicht in Form von Keton- oder Aldehydgruppen im gewöhnlichen — passiven — Eiweiss enthalten. Die Diazobenzolsulfosäurereaction wird nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit vielen anderen Substanzen erhalten.

3) Während bei Zersetzung des Albumins durch Säuren oder starke Basen der Stickstoff in Form von Amidogruppen und Ammoniak zum Vorschein kommt, ist im Eiweiss resp. Pepton der Stickstoff höchstens zu ein Drittel in Form von Amidogruppen vorhanden.

4) Trotz des äusserst ungesättigten Charakters des Kohlenstoffcomplexes im Albumin addiren sich auf 1 Molekül (der einfachen Lieberkühn'schen Formel) nur 4 Atome Brom zu einer einigermassen stabilen Verbindung. Die Vermuthung, dass vielfach mehr als je 2 Kohlenstoffatome im Eiweiss in wechselseitige Bindung treten, erhält daher eine gewisse Berechtigung.

5) Die Ansicht, dass das Leucin als Radical im Eiweiss bereits präexistirt, findet im Verhalten des letzteren gegen Ueberosmiumsäure und gegen Kaliumpermanganat keine Stützpunkte.

6) Die ersten Veränderungen des Albumins bei Oxydation mit Kaliumpermanganat sind, dass die Fähigkeit, den Schwefel als Schwefelwasserstoff abzuspalten und Millon's Reaction zu geben, verschwindet. Bei weiterer fortschreitender Oxydation verschwindet auch die Fähigkeit, mit Phosphor-Wolframsäure einen Niederschlag zu geben.

7) Die Endprodukte der Oxydation mit Kaliumpermanganat sind: Benzoësäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure (resp. Oxamid), Kohlensäure und

Ammoniak. Bernsteinsäure war bis jetzt noch bei keiner Oxydation des Albumins beobachtet worden.

8) Zwischen dem Eiweiss und diesen Endprodukten liegen amorphe und syrupöse stickstoffhaltige Körper von Säurecharakter, welche unter dem Einfluss starker Basen oder Säuren als Hauptprodukt Amidovaleriansäure liefern.

Pflanzenphysiologisches Institut in München, im Februar 1885.

Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) auf feurigem Wege I;

von

Fr. Knapp.

Die Meinung, dass nicht nur der Kaolin, sondern auch die wesentlichen näheren Bestandtheile desselben ein Blau nach Art des Ultramarin gäben, ist mehrfach geäussert oder behauptet worden. Am frühesten wohl, nämlich gleich nach dem Aufkommen des Ultramarins überhaupt, und am bestimmtesten von Gmelin, der eine eingehende Vorschrift für die Darstellung eines Ultramarinblau aus Kieselerde (ohne Thonerde) mittheilt (Gmelin, Handbuch der Chemie 4. Aufl. Bd. II, S. 425). Sie lautet:

„Man mengt gleiche Theile gefällte Kieselerde, kohlensaures Natron und Schwefel (alle im trocknen Zustande gedacht) mit soviel Natronlauge, als zur Lösung der Kieselerde nöthig ist, stampft das Gemenge in den Tiegel, den man rasch zum Glühen erhitzt und eine Stunde lang in heftigem Glühen erhält. Die erhaltene blaugraue Masse wird beim nachherigen Rösten schön blau."

Der ganzen Ausdrucksweise nach schienen keine besonderen Schwierigkeiten bei der Ausführung obzuwalten.

Um 100 Gewichtstheile Kieselerde zu lösen, sind erforderlich 51,2 Gew.-Th. Natron[1]); in 100 Thln. Carbonat sind

[1]) 1 At. Natron löst als Aetznatron stets 2 At. Kieselerde auf.

58,5 Gew.-Th.; beides zusammen 109,7 Gew.-Th. Die Vorschrift entspricht daher:

	Kieselerde	Natron	Schwefel
	100 Gew.-Th.	109,7	100
oder	1 At.	1,07 At.	1,89 At.
also wohl	1 At.	1 At.	2 At.

Eine Mischung wurde genau nach den Gewichtsverhältnissen der Vorschrift in der Art hergestellt, dass man das Aetznatron, das Natriumcarbonat, die Kieselerde und den Schwefel gleichzeitig in einem Mörser mischte und zur Trockne brachte. Das Aetznatron war in Form starker Lauge, die Kieselerde in Form von ausgewaschener, auf dem Filter völlig abgetropfter Gallerte. Bei dem starken Wassergehalt derselben (er betrug noch 92,17 pCt., zu welchem noch das Wasser der Aetzlauge hinzukommt) wurde die Mischung völlig flüssig. Die Gallertform der Kieselerde wurde gewählt zum Zwecke innigerer Mischung der Bestandtheile; zu dem gleichen Zwecke zerrieb man die Mischung während des Eintrocknens wiederholt. Man erhielt so ein homogenes gelbes Pulver und stampfte dasselbe — wiederum streng nach der Angabe Gmelin's — fest in einen Porzellantiegel, schloss den Tiegel mit einem passenden Deckel und setzte ihn in eine eiserne Muffel (zur Kapellenprobe) ein. Von dem Zeitpunkte an, wo die Muffel glühend erschien, blieb der Tiegel eine Stunde im Feuer. Obwohl die Temperatur nur die der hellen Rothgluth war und in keiner Weise einem „heftigen Glühen" entsprach, so war die Probe doch vollkommen zu einer schmutzig gelbbraunen, etwas blasigen Schlacke zusammengeflossen, die natürlich keine Aussicht auf Bildung von Blau durch Rösten gab.

Das Ergebniss war das gleiche, als man eine zweite Probe derselben Mischung auf dem Muenkebrenner glühte. Die vorgeschriebene „rasche Erhitzung" brachte sie unfehlbar zum Fluss; dagegen war das Verhalten günstiger bei langsamem Erhitzen. Als man das Gemenge erst einige Zeit auf dem Bunsenbrenner und dann auf dem Muenkebrenner oder in der Muffel erhitzte, erhielt man statt der geschmolzenen Schlacken ein poröses, gut zerreibliches Glüh-

produkt, nach Art der Ultramarinmutter, aber nicht von graublauer, sondern nur graulicher Farbe. Dieser besseren Beschaffenheit ungeachtet, liess sich die Masse ebensowenig durch Rösten in Dampf von brennendem Schwefel oder in Chlorwasserstoffgas blau brennen; sie blieb theils graulich, theils nahm sie eine braune Farbe, ähnlich wie getrocknete Gartenerde, an.

Ein anderer Weg, die Mischung herzustellen, wurde versucht, indem man zuerst die Kieselerde in der Aetzlauge auflöste, die Lösung zur Consistenz eines Syrups verdampfte und diesem das Carbonat zufügte. Es entstand eine teigige Masse, der man, nachdem sie bis zur Zerreiblichkeit eingetrocknet war, die Schwefelblumen zumischte. Eingestampft in einen Tiegel wie vorher, zuerst auf dem Bunsenbrenner vor-, dann auf dem Muenkebrenner fertig geglüht — in der Muffel trat auch bei vorsichtigem Feuern starke Sinterung ein — verhielt sich die Masse noch gutartiger. Sie war porös, lose, sehr gut zerreiblich, auch graublau angelaufen, aber nur an der Oberfläche; die Farbe im Innern war durchaus braun, wie bei Ultramarinmutter. Sie liess sich aber eben so wenig blau brennen, wie die vorhergehende.

Verschiedene weitere Versuche mit der Gmelin'schen Vorschrift im Sinne der Abänderung der Glühtemperatur, sowie einer noch homogeneren Mischung der Rohstoffe führten zu keinem besseren Ergebniss. Dass der Grad der Gleichmässigkeit und Innigkeit der Mischung einen entscheidenden Einfluss ausübe, war übrigens von vornherein nicht wahrscheinlich; denn Ultramarinmischung aus Kaolin, wenn auch absichtlich oder zufällig schlecht gemischt, giebt beim Rösten zwar ein mangelhaftes Produkt mit weissen Flecken etc., aber doch stets entschieden Blau.

Ein wichtiger Wink lag in der Beobachtung, dass die geglühten Mischungen nach Gmelin, mit ihrer Unfähigkeit durch Rösten Blau zu geben, sich auch durch Chlorwasserstoffsäure nicht (oder nur höchst unvollkommen) aufschliessbar erwiesen, obwohl durchaus der Vorschrift gemäss nur gefällte, in Aetznatronlauge lösliche Kieselerde zur Anwendung gekommen war.

Um eine festere Grundlage zur Beurtheilung derartiger Erscheinungen zu gewinnen, war es erforderlich, dies Verhalten der Mischungen von Kieselerde und Natriumcarbonat im Feuer mit den dabei auftretenden Erscheinungen zu studiren. Als Material diente reiner gemahlener, zur höchsten Feinheit abgeschlämmter Quarz mit reinem Natriumcarbonat, zunächst für sich, ohne Schwefel. Man bestimmt stets den Gewichtsverlust des möglichst gleichförmigen Gemisches des Carbonates mit dem Quarzmehl im Glühen, selbstverständlich nachdem Alles bis zu constantem Gewicht vorher bei 110° getrocknet war. Die Mischungen wurden im Platintiegel auf dem Brenner von Muenke geglüht. Vorversuche erwiesen zwei Stunden helle Rothgluth zum Abschluss der gegenseitigen Einwirkung mehr als genügend. Um die Vergleichbarkeit der Glühprodukte hinsichtlich der Temperatur zu wahren, liess man die Stellung des Gashahns am Brenner für die ganze Versuchsreihe unverrückt, so dass die Flamme stets gleiche Höhenentwicklung und Beschaffenheit beibehielt. Die Versuche beginnen mit einem grossen Ueberschuss von Natriumcarbonat — dem siebenfachen Gewicht des Quarzes — und gehen dann stufenweise mit abnehmendem Carbonat bis nahe zum halben Gewicht des Quarzes herab.

No.	Angewendet, wasserfrei: Quarz Grm.	Natr.-Carbon. Grm.	Glühverlust Grm.	Auf 1 At. SiO_2 ausgetriebene At. Kohlensäure	Beschaffenheit des Glühproduktes.
1	0,485	3,239	0,529	1,49	dünnflüssig, zerfliesslich
2	0,530	2,964	0,537	1,33	
3	0,485	2,938	0,487	1,37	
4	1,011	2,516	0,840	1,13	gesintertes Korn in ausgesaigertem Natriumcarb.
5	0,480	1,142	0,389	1,10	
6	1,001	1,891	0,741	1,01	poröse; zerreiblich, im Feuer ungeschmolzen stehend
7	1,014	1,819	0,742	1,00	
8	2,976	5,259	2,166	0,99	
9	0,990	1,763	0,715	0,98	
10	0,987	1,140	0,470	0,65	mit ebnem Spiegel geschmolzenes klares Glas
11	1,001	0,501	0,209	0,28	höckeriges Glas
I.	II.	III.	IV.	V.	

Vorstehende Tabelle enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse und zwar Col. II und III die Gewichtsmengen des angewendeten Quarzes mit dem jedesmaligen Zusatz von Natriumcarbonat, beide wasserfrei; Col. IV den Glühverlust, den das Gemisch im Feuer erlitten. Dieser Glühverlust entspricht der ausgetriebenen Kohlensäure, welche das Maass ist für das von der Kieselsäure gebundene Natrium. In Col. V ist berechnet, wieviel Atome Kohlensäure von 1 At. SiO_2 ausgetrieben wurden.

Die Ergebnisse scheiden sich in vier Kategorien nach dem Verhalten der Glühprodukte:

No. 1, 2 und 3 waren im Feuer dünnflüssig, wie Wasser, erstarrten zu einer strahlig krystallinischen Masse, ganz wie Natriumcarbonat für sich, nur nicht so durchscheinend, sondern mehr porzellanartig opak.

No. 4 und 5 hatten sich in einen gesinterten Kern, umflossen von ausgesaigertem Carbonat, geschieden.

No. 6, 7, 8 und 9 standen vollkommen im Feuer und bildeten eine nicht gesinterte, weiche, höchst poröse, ohne Knirschen zerreibliche, schneeartige Masse.

Die beiden letzten Glühprodukte endlich waren zu lauterem, farblosem, homogenem Glas geschmolzen, No. 10 mit ebenem Spiegel, No. 11 höckerig uneben. Jenes war also im Feuer noch vollkommen, dieses nur unvollständig geflossen.

Es springt nach diesen Ergebnissen sogleich in die Augen, dass nur in einem Falle das Glühprodukt ungeschmolzen in der Rothgluth — der Temperatur der Ultramarinfabriken — steht; in dem Falle nämlich, wo auf 1 At. Kieselerde 1 At. Natron gebunden wird, also SiO_2, Na_2O entsteht. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht überhaupt keine andere Verbindung und wird auch bei Ueberschuss von Carbonat nicht mehr als 1 At. Kohlensäure ausgetrieben. Allerdings verloren die Gemenge No. 1, 2 und 3 sämmtlich etwas mehr, so dass anscheinend von 1 At. SiO_2 nicht 1 At., sondern 1,4 At. Kohlensäure ausgetrieben werden. Es ist dies aber ohne Zweifel lediglich ein Beobachtungsfehler und zwar das Spiegelbild von zwei Nebenerscheinungen, die sich

gerade nur bei Ueberschuss von Carbonat besonders geltend machen, nämlich:

1) die in der hellen Rothgluth bereits nicht mehr völlige Feuerbeständigkeit des frei bleibenden Carbonates;

2) die Entwicklung der Kohlensäure in dem bereits geschmolzenen und dünnflüssigen Carbonat unter Aufbrausen, wodurch feine Sprühtröpfchen — auch aus dem bedeckten Tiegel — entführt werden.

Nach einem Controlversuche verliert Natriumcarbonat, zuerst in heller Rothgluth eingeschmolzen, dann gewogen und darauf noch zwei Stunden der hellen Rothgluth ausgesetzt, 0,5 pCt. seines Gewichts durch Verflüchtigung. Der dadurch entstehende Zuwachs an Glühverlust deckt übrigens den in Rede stehenden Ausfall nur zum weitaus kleinsten Theile; er ist vielmehr überwiegend auf Rechnung der zweiten Ursache zu setzen, mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit, als bei den Versuchen No. 6—9 incl., wo nur ein unmerklicher Ueberschuss[1]) an Natriumcarbonat vorhanden war und damit die Möglichkeit der Verflüchtigung und des Versprühens so gut wie ganz, also auch ein Ueberschuss des Glühverlustes über 1 At. CO_2 wegfiel.

Demnach gäbe es bei der Aufschliessung der Kieselerde je nach dem Gewichtsverhältniss des zugesetzten Carbonates drei Fälle: es entsteht entweder SiO_2, Na_2O ohne Weiteres, oder es bleibt mit diesem ein Ueberschuss von Carbonat, die sich mit einander vermischen, oder endlich, es bleibt neben dem Silicate SiO_2, Na_2O ein Ueberschuss von Kieselerde, die — obgleich beide für sich feuerbeständig — im Gemenge zu Glas zusammenschmelzen; dieses Glas ist um so strengflüssiger, je reicher sein Gehalt an Kieselerde.

Sämmtliche Glühprodukte sind leicht in Chlorwasserstoff aufschliessbar, selbst in Wasser bei der Siedhitze völlig löslich. Nur bei No. 11 ist beides nicht mehr der Fall.

[1]) Er beträgt in:

No. 6	No. 7	No. 8	No. 9
0,044	0,013	0,017	0,016 Grm.

Von den Glühprodukten der oben mitgetheilten Tabelle, aus Kieselerde und Natron, ist nur ein einziges, welches den Anforderungen der Ultramarinbildung entspricht, nämlich in Rothgluth vollkommen chemisch aufgeschlossen wird und, ohne zu schmelzen oder auffallend zusammenzusintern, eine lockere, poröse, leicht zerreibliche Masse bildet. Es ist dies jenes Gemisch (No. 6, 7, 8 und 9) entsprechend dem Atomverhältniss $SiO_2 : Na_2O$. Eben dieses Atomverhältniss liegt auch der Vorschrift von Gmelin zu Grunde, wie oben nachgewiesen. Es war um so mehr zu erwarten, dass man damit unter Zusatz von Schwefel eine Ultramarinmutter und weiterhin Ultramarinblau erhalten würde.

Zu dem Ende mengte man das Glühprodukt aus gleichen Atomen Kieselerde und Natriumcarbonat — nachdem man sich von seiner vollkommenen Aufschliessbarkeit in Säure überzeugt hatte — mit der vorgeschriebenen Menge Schwefel und erhielt es auf dem Muenkebrenner $^1/_2$ Stunde lang auf der Rothgluth. Es entstand eine höchst lose, poröse, am Porzellantiegel nirgend anhaftende, gleichmässig braune, sehr pyrophorische Masse, ganz in der Art einer gut gelungenen Ultramarinmutter, nur ohne blauen, violetten oder grünen Anflug. Mit kochendem Wasser aufgenommen, geht der grössere Theil der Kieselerde, namentlich nach Entfernung des Schwefelnatriums, in Lösung, ein geringer Theil bleibt ungelöst. — Vergeblich suchte man dieses, allen Erfolg versprechende geschwefelte Produkt zu bläuen. In einem Glasrohr im Strom von Dämpfen brennenden Schwefels oder Chlorwasserstoffsäure erhitzt, verwandelte es sich unter Entzündung in einen schmutzig weissen Rückstand, ohne irgend eine Entwicklung von Blau, während eine gleichzeitig eingebrachte, daneben liegende Probe von wirklicher Ultramarinmutter sich sofort bläute.

In dem Gedanken, dass es möglicherweise auf besondere unscheinbare Einzelnheiten ankomme, änderte man die Behandlung im engeren Anschluss an die Gmelin'sche Vorschrift. Die Gewichtsverhältnisse blieben dieselben, nur wurde der Quarz nicht vorläufig mit dem Natriumcarbonat geglüht, sondern nur mit diesem sammt dem Schwefel gleichzeitig

gemischt. Die Mischung verhielt sich bei der gleichen Glühtemperatur entschieden leichtflüssiger und schmolz zu einem etwas blasigen Glühprodukt zusammen.

Bei einer dritten Abänderung wurde der Quarz mit fertig geschmolzener Natriumschwefelleber innigst gemischt, in dem Verhältniss, dass die Kieselerde und das Natrium des Polysulfurets der Leber wiederum der Verbindung SiO_2, Na_2O entsprachen. Die Mischung schmolz bei derselben Rothgluth, wie vorher, zu einer dichten, braun glänzenden, aber noch uneben geflossenen Schmelze zusammen. Bei Behandlung derselben mit Wasser ging die Kieselerde zum Theil in Lösung, der Rest war unlöslich. Es fehlte hier, abgesehen vom Mangel an aller Porosität, an vollständiger Aufschliessung der Kieselerde.

Im folgenden Versuche ersetzte man daher den Quarz durch in Kalilauge völlig lösliche Kieselerde. Diese wurde mit so viel Natriumschwefelleber zusammengerieben, dass das Natrium des Polysulfurets im Verhältniss zur Kieselerde wie 1 At.:1 At. stand. Die Mischung sinterte sehr stark in der Rothgluth zu einer gelbbraunen, fest an der Tiegelwand haftenden Masse. Sie liess sich ganz mit kochendem Wasser aufweichen; die Lösung enthält viel Kieselerde, ein anderer Theil Kieselerde bleibt aber unlöslich als Rückstand. Dieser Theil hat auffallender Weise auch seine Löslichkeit in Aetzkali verloren.

Das Resultat ist dasselbe, wenn man anstatt Schwefelleber die Mischung nimmt, woraus sie geschmolzen wird, nämlich gleiche Theile Natriumcarbonat und Schwefel.

Dass starke Sinterung der Proben, noch mehr Schmelzung, die Möglichkeit des Blauröstens an sich ausschliessen, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung.

Es gelang mir nach Allem in keiner Weise, nach der Gmelin'schen Vorschrift ein der Ultramarinmutter ähnliches Produkt zu erzielen, welches sich mit Säureanhydriden blau rösten lässt.

Eine andere neuere Angabe über ein Ultramarinblau mit blosser Kieselerde (ohne Thonerde) rührt von Rick-

mann her.[1]) Das von ihm angeblich erhaltene Produkt bildet die ganze Grundlage und den Schlusspunkt seiner Speculationen über die „Constitution“ des Ultramarins. Um so auffallender erscheint es, dass er es demungeachtet nicht der Mühe werth gehalten, für die Darstellung seines Kieselerde-Ultramarins irgend eine Anweisung oder Mittheilung zu machen, wenn man nicht die unbestimmte Bemerkung, dass das „Gelingen von der richtigen Regulirung der Temperatur abhänge“, dahin rechnen will. Man glühe „ein Gemenge von NaS_2 und Na_2SiO_3“, dies ist Alles, was man erfährt; es klingt, als ob die Buchstaben-Symbole selbst in den Tiegel geworfen und geglüht werden sollten. Während doch bei Versuchen im Bereich dieser Fragen alle Einzelnheiten, alle kleinen Umstände und Modificationen des Verfahrens in hohem Grade entscheidend sind, erfährt man nichts über die Materialien, welche als Na_2S gedient[2]), nichts über die Bereitung des kieselsauren Natrons, nichts über Mischung beider und über die weitere Behandlung, ebensowenig über Beschaffenheit und Verhalten des Produktes, welches nachher mit Chlorwasserstoffgas gebläut werden soll.

Auch was das Verhalten von dem gebläuten Produkt anlangt, so beschränkt sich die Mittheilung auf die logisch unmögliche Behauptung, es sei „in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Ultramarinblau identisch“! Mit Rickmann's Angaben lässt sich sonach nichts anfangen, namentlich wenn man bedenkt, dass die Produkte der Vorschrift nach Gmelin schon sehr mangelhaft in der Rothgluth stehen und dazu nimmt, dass in der Vorschrift von Rickmann auf gleichviel Kieselerde noch weit mehr, nämlich doppelt so viel Natron kommt.

Es soll mit vorstehenden Ausführungen nicht gesagt sein, dass Ultramarinblau mit blosser Kieselerde, ohne Thonerde, durch Glühen der betreffenden Gemische und nachheriges Rösten gar nicht existire, wohl aber, dass seine Bil-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2013.

[2]) Alle bekannten Darstellungen von Einfach-Schwefelnatrium geben Produkte, welche mit Säure Schwefel fallen lassen.

dung von einer Menge von Umständen und Bedingungen abhängt, welche die betreffenden Autoren nicht erkannt, also auch nicht angegeben haben, von denen nichtsdestoweniger das Gelingen des Präparates nach Vorschrift ganz und gar abhängt. Wie die mitgetheilten Beobachtungen erweisen, ist das Verhalten von Mischungen aus gleichviel Natron und Kieselerde für sich anders als bei Gegenwart von Schwefel bez. Schwefelnatrium, anders bei Quarz als bei löslicher Kieselerde, anders bei langsam gesteigerter als bei rasch wirkender Rothgluth.

Braunschweig, Februar 1885.

Ueber die Darstellung der dem rothen und dem gelben Blutlaugensalz analogen Chrom- und Manganverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

Während das gelbe Blutlaugensalz schon seit mehr als hundert Jahren bekannt ist, und während über sechzig Jahre verflossen sind, seit L. Gmelin das rothe Blutlaugensalz entdeckte, waren die diesen Salzen entsprechenden Chrom- und Manganverbindungen in früheren Zeiten ziemlich unbekannt. Obwohl in den letzten zwanzig Jahren bezüglich ihrer Darstellung einige Fortschritte gemacht worden sind, bezüglich der Chromverbindungen durch die Arbeiten von Stridsberg[1]) und Kaiser[2]), und in Bezug auf die Manganverbindungen durch die schönen Untersuchungen von Eaton und Fittig[3]) und später von Descamps[4]), war es doch nicht

[1]) Öfversigt öfv. svenska Vetensk. Akad. Handl. 1864, S. 461.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 170.
[3]) Das. 145, 157.
[4]) Ann. chim. phys. [5] 24, 178.

ohne Interesse, einige Bildungsverhältnisse dieser Salze näher zu studiren.

1) Chromidcyankalium, $K_6Cr_2Cy_{12}$.

In der französischen Uebersetzung von Liebig's „Organische Chemie" findet sich eine Angabe von Böckmann, nach welcher die Lösung eines Chromoxydsalzes in wässerigem Kali nach Uebersättigung mit Blausäure eine Flüssigkeit giebt, welche an der Luft braunroth wird und gelbe Krystalle absetzt, welche durch Krystallisation gereinigt werden; dieselben haben die gleiche Form wie das rothe Blutlaugensalz. Auch Berzelius erwähnt dieses Salz, aber weder er noch Böckmann giebt die Zusammensetzung desselben auf Grund einer Analyse; daher untersuchte Stridsberg dieses Salz genauer. Zu dessen Darstellung ging er, wie Berzelius, von dem Kaliumchromchlorid aus, indem er eine concentrirte warme Cyankaliumlösung mit einem Ueberschuss des genannten Salzes versetzte; nach dem Digeriren und Filtriren zeigte die Flüssigkeit eine rothe Farbe und setzte safrangefärbte Krystalle ab, welche nach Stridsberg an der Luft nach kurzer Zeit ihre Farbe ändern und hellgelb werden; er meinte, dass diese Farbenänderung von einer Zersetzung herrühre, und analysirte daher sogleich das Salz, nachdem er es zwischen Filtrirpapier getrocknet hatte. Wie wir später sehen werden, liegt hier keine Zersetzung vor, da das reine Salz gerade hellgelb ist; vielmehr rührt die Safranfarbe von einer Verunreinigung her; doch zeigen die Analysen Stridsberg's gute Uebereinstimmung mit der Formel $K_6Cr_2Cy_{12}$.

Etwa gleichzeitig mit Stridsberg hat Kaiser ausgedehnte Untersuchungen über die Doppelcyanide des Chroms ausgeführt. Zur Darstellung von Chromidcyankalium empfiehlt er Chromalaun und chemisch reines Cyankalium zu verwenden; das bei dem Processe gebildete schwefelsaure Kali wird durch Eindampfen der Mischung und Zusatz von Weingeist grösstentheils entfernt, und das gebildete Chromidcyankalium durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. — Ich habe früher Kaiser's Methode angewandt und dabei

gefunden, dass sie ein reines und gutes Produkt liefern kann; die Ausbeute wird jedoch durch das wiederholte Umkrystallisiren bedeutend vermindert. Uebrigens habe ich es empfehlenswerth gefunden, das schwefelsaure Kali durch Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung anstatt durch Zusatz von Weingeist zu entfernen.

Von Nachtheil ist es, dass sich bei dieser Darstellungsweise ein Nebenprodukt bildet, welches, obwohl es schwerer löslich als das Chromidcyankalium ist, doch nicht ohne wiederholtes Umkrystallisiren entfernt werden kann. Ich dachte daher anstatt des Chromalauns eine Lösung von essigsaurem Chromoxyd von bestimmtem Gehalte zu verwenden, obwohl die Darstellung einer solchen Lösung mehr Zeit erfordert; zugleich meinte ich, dass man anstatt des chemisch reinen Cyankaliums das (in Handel gehende) 98 %-haltige Cyankalium verwenden könne. — Bei der Einwirkung von Lösungen dieser Salze auf einander bildet sich essigsaures Kali und Chromidcyankalium; die letztere Verbindung fordert 3,2 Thle. Wasser zur Lösung, während die erstere in ihrem halben Gewicht Wasser löslich ist. — Die Bedingungen sind hier demnach günstiger, indem das Nebenprodukt viel löslicher in Wasser ist und daher vollständig in der Mutterlauge verweilt, und dabei von den ausgeschiedenen Krystallen vom Chromidcyankalium durch Waschen mit ziemlich concentrirtem Weingeist entfernt werden kann, worin es löslich ist, während das Chromidcyankalium, obwohl in verdünntem Weingeist löslich, von concentrirtem Weingeist beinahe gar nicht aufgenommen wird.

Ich empfehle daher die folgende Darstellungsweise, welche mir gute Resultate geliefert hat: 50 Grm. gepulvertes Kaliumbichromat werden mit 50 Ccm. Weingeist (95 %) in einem hohen Becherglase übergossen und danach mit 200 Ccm. höchst conc. Salzsäure versetzt; durch Umrühren tritt eine stürmische Reduction ein, und nachdem diese zu Ende ist, wird die freie Säure auf dem Wasserbade abgedampft; und nach Zusatz von Wasser wird Chromoxydhydrat, wie gewöhnlich, durch Ammoniak gefällt und gewaschen. Das Chromoxydhydrat wird dann, noch feucht, in Essigsäure auf

dem Wasserbade gelöst, und die Lösung, um überschüssige Säure zu entfernen, beinahe zur Trockne bei gelinder Wärme eingedampft und mit Wasser auf 250 Ccm. verdünnt. Die so gebildete Lösung von essigsaurem Chromoxyd wird nach und nach in eine beinahe kochende Lösung von 200 Grm. 98proc. Cyankalium in 600—700 Ccm. Wasser gegossen, welche sich in einem Kolben befinden, um Zutritt der Kohlensäure der Luft so weit wie möglich zu verhindern; nach kurzem Erhitzen und Umschütteln wird die Lösung filtrirt, und das dunkle Filtrat wieder in den Kolben gebracht und bis auf 600—700 Ccm. eingedampft, doch so, dass sich nach Abkühlen und Stehen keine breiartige Krystallmasse bildet, sondern im Laufe von zwölf Stunden eine reichliche grosskrystallinische Masse sich ausscheidet. — Diese Krystallmasse wird, nachdem die beinahe schwarzbraune Mutterlauge decantirt worden ist, mit ein wenig Wasser gespült und, wenn sie eine hellere Farbe angenommen hat, in der vierfachen Menge kochenden Wassers gelöst; nach Filtriren der Lösung wird sie über directem Feuer zu sehr heftigem Kochen erhitzt, wobei sich Chromoxydhydrat abscheidet; die kochende Flüssigkeit wird durch kochenden Warmwassertrichter filtrirt, so dass man zwischen dem Aufgiessen die Lösung im Kochen hält.

Das Filtrat setzt beim Abkühlen eine reichliche Menge hellgelber Krystalle ab, welche nach Decantiren der Mutterlauge zwischen Filtrirpapier getrocknet und dann mit einer Mischung von 2 Vol. Weingeist (95 %) und 1 Vol. Wasser und zuletzt mit reinem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Mutterlauge wird wieder heftig gekocht und auf dieselbe Weise behandelt, und giebt dann abermals Krystalle, welche wie oben angegeben behandelt werden, und man fährt so fort, bis das Produkt nicht mehr hinlänglich rein ist. Wünscht man ein sehr reines Produkt, so müssen die auf diese Weise gewonnenen Krystalle noch einmal umkrystallisirt werden.

Die anfänglich beinahe schwarze Mutterlauge giebt beim Eindampfen ein Rohprodukt, welches bei obiger Behandlung noch eine kleine Portion von dem Salze giebt. Die ganze

Ausbeute betrug 45 Grm. Chromidcyankalium aus 50 Grm. Kaliumbichromat.

Das reine Salz besitzt, wie auch Kaiser angiebt, eine hellgelbe Farbe und ist im Wasser klar löslich. Ueber Schwefelsäure krystallisirt, bildet es überaus schön entwickelte Krystalle. Theoretisch sollte die Ausbeute mehr als das doppelte betragen; die braunschwarze Mutterlauge enthält demnach grössere Mengen von Chrom in einer Verbindung, welche nicht auf diese Weise gewonnen wird; vielleicht zeigt es sich auch hier, dass wir zwei Arten von Chromidcyankalium haben, wie wir auch zwei Reihen von anderen Chromoxydsalzen kennen, von welchen die eine leichter als die andere krystallisirt erhalten wird; das gelbe Chromidcyankalium sollte dann den violetten Chromoxydsalzen entsprechen, während das in der Mutterlauge gelöst bleibende dunklere Salz den grünen Chromoxydsalzen analog sein sollte. — Doch ist dies nur eine Vermuthung, welche nicht genau experimentell bestätigt worden ist. — Der einzige Uebelstand bei der oben genannten Darstellungsweise ist der, dass die Darstellung der Lösung von essigsaurem Chromoxyd auf die genannte Weise ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, wenn man nicht frisch gefälltes Chromoxydhydrat vorräthig hat.

Unter diesen Umständen wird man auch auf die später unter Chromocyankalium besprochene Weise essigsaures Chromoxydul darstellen können, und danach dieses Salz zum Oxydsalz oxydiren. Diese Methode ist schneller ausführbar, erfordert aber mehr Apparate zu ihrer Ausführung.

2) Manganidcyankalium, $K_6Mn_2Cy_{12}$.

Diese Verbindung ist früher nach der Methode von Eaton und Fittig dargestellt worden, indem Manganocyankalium entweder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder beim Erhitzen der Lösung oxydirt wurde. Diese Methode giebt ein sehr befriedigendes Resultat. Indessen war es nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob die von mir[1]) dargestellten Manganoxydsalze nicht direct zum Ziele führen

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 14.

konnten. Es zeigte sich dabei, dass es bei Anwendung dieser Salze möglich war, das Manganidcyankalium im Laufe weniger Stunden zu gewinnen.

Bei den ersten Versuchen, welche ich in der angegebenen Richtung ausgeführt habe, ging ich von dem essigsauren Manganoxyd aus. 10 Grm. 98proc. Cyankalium wurden in 30—40 Ccm. Wasser gelöst und die Lösung beinahe bis zum Kochen in einem Becherglase erhitzt; zu der heissen Lösung wurden dann nach und nach 3 Grm. gepulvertes essigsaures Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}O_6.(C_2H_3O)_6 + 4H_2O$, unter stetem Umrühren hinzugefügt; die Lösung nahm sogleich beim ersten Zusatz eine gelbe Farbe an, und es ist sehr wahrscheinlich, dass zuerst eine Reduction eintritt; bei weiterem Zusatz wurde sie aber tiefbraun, und ein wenig Manganoxydhydrat schied sich aus, welches jedoch beim Zusatz von einem Stückchen festes Cyankalium und Umrühren der Mischung wieder gelöst wurde. Nach Filtriren der tiefbraunen Lösung und Abkühlen schieden sich rothbraune Nadeln von Manganidcyankalium aus, welches mit einer concentrirten Cyankaliumlösung, worin es schwer löslich ist, gewaschen wurde, und dann zwischen Filtrirpapier gepresst und an der Luft getrocknet.

Da indessen das essigsaure Manganoxyd etwas schwierig darzustellen ist, so wird man zweckmässiger das normale phosphorsaure Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}(PO_4)_2 + 2H_2O$ [1]), anwenden können, da dieses Salz sich nach der von mir angegebenen Methode [1]) leicht und schnell aus salpetersaurem Manganoxydul und Phosphorsäure darstellen lässt; das normale phosphorsaure Kali, welches als Nebenprodukt bei der Zersetzung mit Cyankalium gebildet wird, ist sehr leicht löslich und belästigt nie das Auskrystallisiren des Manganidcyankaliums.

60 Grm. 98proc. Cyankalium wurden unter Erhitzen in 200 Ccm. Wasser gelöst, und die Lösung beinahe bis zum Kochen erhitzt; dann wurden 15 Grm. normales phosphor-

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 20.

saures Manganoxyd in drei Portionen eingetragen; nach einigen Minuten, innerhalb welcher Zersetzung eintrat und ein dunkler Niederschlag sich ausschied, wurden 15—20 Grm. festes Cyankalium in grösseren Stückchen hinzugefügt und wieder auf dem Wasserbade erhitzt; dabei wurde eine tiefrothe Lösung gebildet, welche nach Filtriren so gut wie gar nichts auf dem Filter hinterliess und nach Stehen in der Kälte eine bedeutende Menge Krystalle von Manganidcyankalium lieferte. Diese wurden, wie oben erwähnt, mit Cyankaliumlösung gewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst. Die Mutterlauge lieferte nach kurzem Eindampfen auf dem Wasserbade und langsamer Abkühlung eine bedeutende Krystallmasse, welche auf dieselbe Weise behandelt wurde.

Zur Reinigung können die Krystalle in cyankaliumhaltigem Wasser gelöst werden und wieder von dieser Lösung auskrystallisiren. Wendet man zur Lösung eine Cyankaliumlösung an, welche 1 Thl. Cyankalium auf 4 Thle. Wasser enthält, so bemerkt man, dass beim Erhitzen eine deutliche Reduction eintritt, indem die Lösung die hellgelbe Farbe annimmt, welche für die Lösung des Manganocyankaliums eigen ist; fügt man dann Wasser hinzu und erhitzt weiter, so wird die Lösung wieder roth, indem sich Manganoxydhydrat ausscheidet, und nach dem Filtriren erhält man Krystalle von Manganidcyankalium. — Das Cyankalium zeigt sich demnach hier als Reductionsmittel. Wird das Manganidcyankalium in einer kalten Cyankaliumlösung gelöst, so bildet sich eine rothe Lösung, welche über Schwefelsäure schöne Krystalle liefert.

3) Chromocyankalium, $K_6Cr_2Cy_{12} + 6H_2O$.

Bezüglich dieses Salzes ist es zweifellos, dass allein Descamps es in reinem Zustande dargestellt hat; zwar beschreibt Moissan[1]) ein Salz, welches er Chromocyankalium nennt und aus Chromoacetat und Cyankalium darstellt; da aber das Salz hellgelb ist, und da alle von Moissan mit grosser Sorgfalt untersuchten Eigenschaften des Salzes mit

[1]) Compt. rend. 93, 1079.

denen des Chromidcyankaliums zusammenfallen, so ist es überwiegend wahrscheinlich, dass er das letztgenannte Salz unter den Händen gehabt hat, und dass bei der Darstellung eine Oxydation vielleicht auf Kosten des Wassers stattgefunden hat. Auch bemerkt Moissan selbst, dass die Analyse ihm die Formel $K_8Cr_2Cy_{12}$ gegeben hat, und dass somit das Salz wasserfrei sein sollte; es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass die Chromverbindung wasserfrei ist, da die entsprechenden Eisen- und Manganverbindungen wasserhaltig sind; zugleich bemerkt auch Moissan, dass die Analyse nicht genau der gegebenen Formel entspricht, und untersucht man seine analytischen Resultate genauer, so findet man, dass die Procentzahlen zwischen denen liegen, welche den Formeln $K_9Cr_2Cy_{12}$ und $K_6Cr_2Cy_{12}$ entsprechen.

Um die Frage zu beantworten, habe ich essigsaures Chromoxydul aus Chromchlorür und essigsaurem Natron nach Moissan's Methode dargestellt, indem ich den von mir[1]) angegebenen Apparat zur Reduction von Chromchlorid mittelst Zink verwendet habe, welche bei der Darstellung von Chromammoniakverbindungen Anwendung findet, indem ich in diesem Falle die gebildete Lösung von Chromchlorür durch Wasserstoffdruck in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Natron übertrieb, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befand. Aus 50 Grm. dichromsaurem Kali erhielt ich auf diese Weise eine bedeutende Menge von essigsaurem Chromoxydul, und ich kann diese Methode zur Darstellung dieses Salzes sehr empfehlen. — Nachdem das essigsaure Salz mit Kohlensäurewasser geschüttelt war, wurde es in eine Lösung von 1 Thl. 98proc. Cyankaliums und 4 Thln. Wasser gebracht, welche sich in einer von Wasserstoff durchströmten Flasche befand und ein wenig erwärmt war; die Flasche wurde dann mit Schnee abgekühlt und nach dem Abkühlen wurde ein grosses Stück festes Cyankalium hinzugefügt; während dieses sich unter Umschütteln löst, scheidet sich ein reichlicher dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher Manganocyankalium sehr ähnlich ist. Dieser Niederschlag entspricht völlig dem von Descamps beschriebenen Chromocyankalium, und da bei dieser Darstellung, welche nur zwei Stunden fordert, keine merkliche Oxydation möglich ist, so darf man annehmen, dass das von Moissan beschriebene Salz nicht Chromocyankalium, sondern Chromidcyankalium gewesen ist. Derselbe identificirt auch sein Salz mit dem von Berzelius dargestellten gelben Chromocyankalium; aber was Berzelius unter

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 54 u. f.

dem Namen Chromdoppelcyanüre beschrieb, ist identisch mit unseren heutigen Chromiddoppelcyaniden.

Die Mutterlauge von dem auf oben erwähnte Weise dargestellten Chromocyankalium liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade in offener Schale eine reichliche gelbe Krystallmasse von Chromidcyankalium; dieses Salz kann demnach auch auf diese Weise schnell bereitet werden.

4) Manganocyankalium, $K_8Mn_2Cy_{12} + 6H_2O$.

Eaton und Fittig, sowie auch Descamps haben für die Darstellung dieses Salzes sehr gute Methoden angegeben. Hier will ich nur die Mengenverhältnisse angeben, welche ich verwendet habe, um dieses Salz im Laufe von 1—2 Stunden darzustellen.

40—45 Grm. 98proc. Cyankalium wurden unter Erhitzen in ca. 100 Grm. Wasser gelöst, und die Lösung beinahe bis zum Kochen in einem Becherglase erhitzt; dann wurden nach und nach 10 Grm. gepulvertes essigsaures Manganoxydul hinzugefügt, wobei sich eine grüne Verbindung bildet, welche von Eaton und Fittig genau beschrieben worden ist. Fügt man darauf 15—20 Grm. festes Cyankalium, am besten in einem Stück, hinzu und rührt die Mischung unter stetigem Erwärmen um, so wird die grüne Verbindung gelöst; gleichzeitig scheidet sich aber ein fein krystallinischer dunkelblauer Niederschlag von Manganocyankalium aus, da dieses Salz in der concentrirten Cyankaliumlösung schwer löslich ist. Man verdünnt dann vorsichtig mit Wasser, bis der Niederschlag sich eben gelöst hat, wobei es sich in der Regel zeigt, dass dieser ein wenig von der unlöslichen grünen Verbindung eingeschlossen hat; diese Lösung lässt man durch ein dichtes Filter gehen; das noch warme Filtrat setzt beim Abkühlen in kurzer Zeit einen reichlichen Niederschlag von Manganocyankalium ab, welches in sehr schönen dunkelblauen quadratischen Tafeln krystallisirt.

Dass die Lösung von dem Manganosalz in Cyankalium sich beim Erhitzen nicht sogleich oxydirt, rührt offenbar davon her, dass die Cyankaliumlösung so concentrirt ist, dass sie die Oxydation verhindert.

Die reducirende Eigenschaft einer concentrirten Cyankaliumlösung zeigt sich auch, wenn man Ferridcyankalium mit einer solchen Lösung behandelt; beim Erhitzen scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, und nach dem Filtriren giebt die Lösung Krystalle, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser hellgelbe quadratische Tafeln

von Ferrocyankalium liefern. Wislicenus[1]) hat gezeigt, dass beim Kochen von Eisenoxydhydrat mit Cyankalium Ferrocyankalium entsteht.

Zur Darstellung von Kobaltidcyankalium eignet sich das essigsaure Kobaltoxydul vortrefflich; man kann 30 Grm. Kobaltcarbonat in der hinlänglichen Menge Essigsäure lösen und nach Filtriren und Eindampfen diese Lösung in eine warme Lösung von 120 Grm. 98proc. Cyankaliums in 400 Ccm. Wasser giessen. Man oxydirt dann, indem man durch die Lösung Luft leitet, und verfährt übrigens wie gewöhnlich.

Ueber die Farbe der erwähnten Doppelcyanide.

Betrachten wir die Farbe der im Vorhergehenden erwähnten Doppelcyanide, so finden wir einiges Bemerkenswerthe. Während das Ferrocyankalium gelb und das Kobaltcyankalium nach Descamps roth ist, haben das Mangano- und das Chromocyankalium eine blaue Farbe; die Blausäure trägt somit mit Recht ihren Namen, was die letzten Salze betrifft; bei den Eisencyaniden tritt die blaue Farbe aber erst hervor, wenn ein Theil des Kaliums durch Eisen ersetzt worden ist, z. B. in dem löslichen Berlinerblau. — Wenn die genannten Verbindungen in die höheren Cyanide, $R_2^{VI}.Cy_{12}K_6$, übergehen, weichen sie von einander ab; das Mangan schliesst sich dem Eisen an und bildet, wie dieses, ein rothes Doppelcyanid mit Kalium, während das Chrom sich dem Kobalt ähnlich verhält und ein hellgelbes Kaliumdoppelcyanid bildet. Kobalt und Chrom, welche sich hier einander anreihen, bilden aber bekanntlich beide wohlcharakterisirte Ammoniakverbindungen, und die Luteosalze des Chroms, welche neuerdings von Jörgensen[2]) untersucht worden sind, haben beinahe dieselbe gelbe Farbe wie die des Kobalts; wir sehen hier eine deutliche Farbenanalogie zwischen den Ammoniakverbindungen und den Doppelcyaniden dieser beiden Metalle, und, wie auch Blomstrand[3]) nachgewiesen hat, ist eine Analogie zwischen der Constitution dieser Verbindungen unverkennbar; die Formeln der Luteochloride, $R_2^{VI}(NH_3)_{12}Cl_6$, und die der Kaliumdoppelcyanide,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 325.
[2]) Dies. Journ. [2] 30, 1.
[3]) Die Chemie der Jetztzeit S. 323.

$R_3^{VI}(CN)_{12}K_6$, deuten dies bestimmt an. Das Eisen und das Mangan, von welchen wir keine entsprechenden Ammoniakverbindungen kennen, bilden, wie oben bemerkt, Kaliumdoppelcyanide, welche nicht hellgelb, sondern roth sind. — Dass die Farbe der chemischen Verbindungen häufig von der Constitution abhängt, ist wohl eine Thatsache, welche häufig bemerkt wird, besonders bei den Metall-Ammoniakverbindungen und anderen damit analog construirten Verbindungen.

In den hier erwähnten Verbindungen reiht das Chrom sich an das Mangan in den Oxydulverbindungen und an das Kobalt in den Oxydverbindungen. Ich bin zur Zeit mit einer grösseren Arbeit über Doppelverbindungen von $Mn_2^{VI}Fl_6$ mit anderen Fluormetallen beschäftigt, und es hat sich dabei gezeigt, dass die Farbe einiger dieser Verbindungen mit der einiger entsprechenden Doppelchloride von $Cr_2^{VI}Cl_6$ zusammenfällt. — Wir bekommen somit auch hier eine Analogie zwischen den Farben einiger von Manganoxyd und Chromoxyd abgeleiteten Verbindungen.

Kopenhagen, Laboratorium der Polytechnischen Lehranstalt, Januar 1885.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glycolchlorhydrin;

von

Jacob Nemirowsky.

Anschliessend an die vorläufige Notiz: „Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol," die ich vor etwa anderthalb Jahren veröffentlicht habe[1]), theile ich jetzt kurz einige Resultate mit, zu denen ich gelangt bin, indem ich flüssiges Phosgen auf Aethylenchlorhydrin einwirken liess.

Ich erwartete, dass diese Reaction nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$2\,C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + COCl_2 = C_2H_4\begin{matrix}O-CO-O\\Cl\end{matrix}C_2H_4 + 2\,HCl.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 489.

Jedoch treten nur gleiche Moleküle des Chlorhydrins und Chlorkohlenoxyds in Wechselwirkung, indem sich neben einem Molekül Salzsäure der Chloräthylchlorameisenäther bildet:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OCOCl \end{matrix} + HCl.$$

Zur Darstellung dieses Esters, welcher auch, um seine Beziehung zum Aethylenchlorhydrin schärfer hervortreten zu lassen, als Monochloräthylenoxycarbonylchlorid bezeichnet werden kann, verfuhr ich analog, wie bei der Darstellung des Glycolcarbonats, indem ich gleiche Moleküle Chlorhydrin und flüssiges Phosgen in einer zugeschmolzenen Röhre ohne Erwärmung auf einander einwirken liess, das flüssige Reactionsprodukt mit kohlensaurem Kali neutralisirte und die freie Verbindung mit Aether auszog.

Der Monochloräthylchlorameisenäther ist eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch; derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Siedet zwischen 150°—160°. Die Analyse ergab:

25,06 % C, 3,02 % H und 49,37 % Cl; berechnet sind: 25,17 % C, 2,79 % H und 49,65 % Cl.

Dieser interessante, reactionsfähige Körper wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, wohl aber bei längerem Erhitzen mit verdünnter Kalilösung am Rückflusskühler; dabei bilden sich Glycol, Kaliumcarbonat und Chlorkalium.

Bemerkenswerth ist die Umsetzung, welche der Ester durch Ammoniak erleidet: das Chlor des Carbonylchlorids wird abgespalten unter Salzsäurebildung und durch Amid ersetzt, so dass der Chloräthylcarbaminsäureester (Chloräthylenoxycarbonylamid), $(CH_2Cl.CH_2)OCONH_2$, entsteht. Der Körper krystallisirt in weissen, grossen Prismen, welche bei 76° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Auf analoge Weise erhielt ich die correspondirende Anilidverbindung — den Chloräthylphenylcarbaminsäureester — $(CH_2ClCH_2)OCON\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ H \end{matrix}$. Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

53,97 % C, 5,23 % H, 17,61 % Cl. Berechnet sind: 54,13 % C, 5,01 % H, 7,01 % N und 17,79 % Cl.

Derselbe krystallisirt in Nadeln, die bei 51° schmelzen. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber zum Theil in kochendem Wasser.

Der Chloräthylphenylcarbaminsäureester erleidet eine höchst interessante Umsetzung, wenn man ihn kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und nachher mit conc. Kalilauge kocht. Beim Erkalten scheidet sich eine compacte krystallinische Masse aus, die aus kochendem Wasser oder warmem Alkohol in schönen, weissen, rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 124° schmelzen. Die Analyse dieses Körpers führte mich zur Formel: $C_9H_9NO_2$, welche ich als das Anhydrid des noch nicht dargestellten Aethoxyloxycarbonylphenylamin $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OCONHC_6H_5\end{matrix}$ auffasse:

$$\begin{matrix}CH_2\text{———}\\|\quad\quad|\\CH_2OCONC_6H_5\end{matrix},$$

entstanden aus dem Chloräthylphenylcarbaminsäureester durch Abspaltung von 1 Mol. HCl:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OCONC_6H_5\\|\\H\end{matrix} = HCl + \begin{matrix}CH_2\text{———}\\|\quad\quad|\\CH_2OCONC_6H_5\end{matrix}.$$

Beim Erhitzen des Anhydrids mit conc. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 170° spaltet sich Kohlensäure ab, und es entsteht das in grossen monoklinen Prismen krystallisirende salzsaure Chloräthylphenylamin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2\text{———}\\|\quad\quad|\\CH_2OCONC_6H_5\end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix}CH_2ClCH_2\\|\\C_6H_5NHCl\\|\\H\end{matrix} + CO_2.$$

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

50,32 % C, 5,83 % H, 7,32 % N und 36,71 % Cl. Das salzsaure Chloräthylenphenylamin enthält: 50,00 % C, 5,72 % H, 7,29 % N und 36,97 % Cl.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 158°. Durch Kalihydrat fällt ein in Aether lösliches Oel aus — wahrscheinlich die freie Base — welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist, dabei aber zum Theil in eine weisse feste Modification übergeht, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol und Aether löst.

Mit der näheren Untersuchung der erhaltenen Körper noch beschäftigt, hoffe ich über die Resultate bald ausführlich berichten zu können.

Organ.-chem. Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden.

Ueber polymeres Dichloracetonitril;

von

A. Weddige und M. Körner.

Durch längeres Einleiten von vollständig trockner Salzsäure in gewöhnliches Dichloracetonitril, $CHCl_2CN$ (aus Dichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid dargestellt) erhält man ein in weissen Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt, welches durch seine leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet ist.

Wird dieses Additionsprodukt im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130°—140° erhitzt, so erfolgt eine Spaltung in seine Componenten und zugleich eine Umwandlung des Dichloracetonitrils in eine polymere Modification. Beim Oeffnen der Rohres entweichen Ströme von Salzsäure; das polymere Nitril bleibt als grauweisse Krystallmasse zurück, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, leicht zu reinigen ist.

Analyse:

0,505 Grm. Subst. gaben 0,4043 Grm. CO_2 u. 0,0515 Grm. H_2O.
0,347 „ „ „ 37 Ccm. N bei 14° T. u. 760 Mm. Bar.
0,3393 „ „ „ 0,8874 Grm. $AgCl$ = 0,219 Grm. Cl.

	Berechnet für die Formel $CHCl_2CN$	Gefunden
C	21,82	21,82
H	0,91	1,13
N	12,73	12,5
Cl	64,54	64,5
	100,00	99,95

Das polymere Nitril krystallisirt in ziemlich grossen, diamantglänzenden Prismen, welche bei 69°—70° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich, schwer in Wasser. Basische Eigenschaften besitzt es nicht. Durch Alkalien und Ammoniak wird es schon in der Kälte verändert; M. Körner ist mit der Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt.

Auf Mono- und Trichloracetonitril wirkt Salzsäure ebenfalls unter Bildung von Additionsprodukten ein, von welchen jedoch bis jetzt nur das letztere in ein polymeres Trichloracetonitril übergeführt werden konnte. Dasselbe ist identisch mit dem aus polymerem Cyankohlensäureäther dargestellten, im Bd. 28, S. 188 dieses Journals beschriebenen Nitril, über welches demnächst genauer berichtet werden soll.

Leipzig, 16. März 1885.

Ueber die Bestimmung der Capillaritätsconstanten einiger wässriger und alkoholischer Lösungen durch Beobachtung der Steighöhen im capillaren Rohre;

von

J. Traube.

Bei dieser Fortsetzung meiner Capillaritätsversuche[1]) habe ich mich eines Apparates bedient, den ich wegen seiner Einfachheit empfehlen kann.

Eine genau calibrirte dünnwandige Capillare ist durch Schrauben an einer sehr fein ausgeführten (zweckmässig in halbe Millimeter getheilten) Milchglasscala befestigt, über welche sie an beiden Enden hinausragt. Die Scala ist an ihrem unteren Ende kreisförmig ausgeschnitten und endigt daher — bei ihrem Nullpunkte — in zwei Spitzen, durch welche ein genaues Einstellen auf die Flüssigkeitsoberfläche ermöglicht wird. Der Apparat wird befestigt an einem auf feinen Stellschrauben beweglichen Stative; für seine genau senkrechte Stellung wird durch Visiren nach einem Lothe Sorge getragen. Dieser Apparat scheint mir vor dem von Gay-Lussac angewandten und verschiedentlich modificirten Apparate den Vorzug zu verdienen, dass er auch ein schnelles, recht sicheres Ablesen ohne Kathetometer gestattet. Es kommt in vielen Fällen, namentlich bei leicht verdunstbaren Flüssigkeiten, auf ein möglichst beschleunigtes Ablesen an, und da der Gebrauch eines Kathetometers immer Zeit kostet, so halte ich dessen Anwendung in diesen Fällen nicht für zweckmässig. Ueberhaupt scheint mir dasselbe beim Arbeiten in engen Röhren entbehrt werden zu können.[2]) Bei einigermaassen sicherem Auge kann man auch ohne Kathetometer Zehntel- und sogar halbe Zehntel-Millimeter mit ziemlicher Sicherheit abschätzen. Ein ge-

[1]) Erste Abhandlung siehe Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2294.

[2]) Siehe Quincke, Pogg. Ann. 160, 341.

naues Ablesen würde schon deshalb durchaus illusorisch sein, weil durch die bei ausgedehnteren Versuchen kaum vermeidlichen Temperaturschwankungen — auch wenn sich dieselben innerhalb eines Grades bewegen — in engeren Röhren immer Steighöhendifferenzen von ein bis mehreren Zehntel-Millimeter entstehen können. Die Hauptsorgfalt ist daher bei capillaren Versuchen auf ein möglichst genaues Einhalten der Temperatur zu richten, andererseits auf die sorgfältigste Reinigung der Röhren. Die von mir benutzte Röhre — ich habe mich zu meinen sämmtlichen Versuchen einer einzigen Röhre bedienen können — wurde stets sorgsam vor Staub geschützt, von Zeit zu Zeit mit concentrirter Salpetersäure gefüllt, nach jedem Versuche mit Wasser oder Alkohol gereinigt und getrocknet, indem durch dieselbe mit Hülfe einer Bunsen'schen Pumpe ein durch Schwefelsäure getrockneter und gereinigter Luftstrom hindurchgesogen wurde. Wie schon erwähnt, wurde stets auf das genaueste die Temperatur berücksichtigt, sowohl der Flüssigkeit, wie namentlich des Beobachtungsraumes, und zwar wurden sämmtliche Versuche bei einer einheitlichen Temperatur von 15°—16° ausgeführt. Das durch diese Schwankungen innerhalb eines Grades erzeugte Fehlermaximum beträgt nach meinen Beobachtungen in Bezug auf eine Capillare von 1 Mm. Radius etwa 0,04 Mm. Meist wird jedoch die zweite Decimale der von mir gegebenen Werthe noch auf (wenigstens relative) Zuverlässigkeit rechnen können; wo sich der muthmaassliche Fehler auf dieselbe erstreckte, werde ich dies besonders erwähnen.

Die von mir benutzte Capillare hatte den mittleren Radius = 0,188 Mm.[1]) Im Gegensatze zu meiner vorigen Arbeit habe ich es diesmal vorgezogen, nur die auf eine Capillare von 1 Mm. Radius reducirten Werthe zu veröffentlichen. Im Einklange mit der Theorie habe ich unter Annahme völliger Benetzung für $r\left(h + \frac{r}{3}\right)$, d. i. das Produkt aus Röhrenradius in die um ein Drittel des Radius vermehrte Steighöhe die Constante a^2 gesetzt, für welche ich nach dem

[1]) Siehe Seite 199.

Vorgange von Quincke die Bezeichnung „specifische Cohäsion" gebrauchen werde, zum Unterschiede von der wirklichen Cohäsion, als deren Maass die Constante $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$, d. i. das halbe Produkt aus specifischer Cohäsion in das specifische Gewicht, betrachtet werden kann. Dass ich mich für berechtigt hielt, für $r\left(h + \frac{r}{3}\right)$ bez. $\frac{r \cdot s}{2}\left(h + \frac{r}{3}\right)$ jene Constanten a^2 und α zu setzen, werde ich zweckmässig weiter unten zu zeigen suchen.[1])

In meiner vorigen Arbeit habe ich eine grössere Anzahl wässriger Lösungen untersucht, um Beziehungen zwischen den Capillaritätsconstanten und der Constitution festzustellen. Diesen Versuchen habe ich nur Weniges hinzuzufügen. Der Nachweis, dass die relative Stellung der Radicale am Benzolkern bei aromatischen Isomeren auf die Capillaritätsconstanten einen grossen Einfluss ausübt, wurde geführt durch Untersuchungen 4proc. wässriger Lösungen von Hydrochinon und Resorcin. Die specifische Cohäsion der ersteren Lösung betrug $a^2 = 14{,}120$, die der zweiten $a^2 = 13{,}510$. Gleichzeitig zeigt die hohe Capillaritätsconstante dieser Lösungen im Vergleiche mit der wässrigen Lösung vieler anderer von mir untersuchter aromatischer Stoffe, dass auch in der aromatischen Reihe die Substitution von Hydroxyl für andere Radicale stets eine ähnliche Erhöhung der Capillaritätsconstanten zur Folge hat, wie ich sie für mehrere Reihen der Fettkörper nachgewiesen habe.

Diesem Verhalten der aromatischen Isomeren gegenüber scheint die physikalische Isomerie keinen Einfluss auf die Capillaritätsconstanten zu üben. Hierfür spricht das Verhalten wässriger Lösungen von Rechtsweinsäure und (wasserfreier) Traubensäure, welche bei gleicher Concentration absolut gleiche Capillaritätsconstanten zeigten.[2])

Es sind sodann eine grössere Anzahl namentlich solcher

[1]) Siehe Seite 192.

[2]) Die hierauf bezüglichen Zahlenwerthe finden sich weiter unten Seite 207.

Körper in verdünnten Alkoholen untersucht worden, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser eine Untersuchung in wässriger Lösung nicht zuliessen.

Hierher gehören zunächst einige Halogenverbindungen der Fettreihe, welche in (nahezu) 85 volumprocentigem Methylalkohol gelöst wurden. In Col. I der folgenden Tabelle findet sich die Angabe der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. = 15°) enthalten waren.

Lösungsmittel: Wässriger Methylalkohol 85 Vol.-Proc.

$a^2 = 6{,}34$.

I. Concentration.	Aethylbromid a^2	Aethyljodid a^2	Propyljodid a^2	Allyljodid a^2
2,5	6,21	6,23	6,23	6,26
5	6,09	6,12	6,12	6,16
10	5,81	5,92	—	5,96

	Aethylenchlorid a^2	Aethylidenchlorid a^2	Aethylenbromid a^2
5	6,21	6,07	6,13
10	6,12	5,84	5,98
20	5,93	—	—

	Chloroform a^2	Kohlenstofftetrachlorid a^2	Perchloräthylen a^2
2,5	—	6,23	6,23
5	6,07	6,08	—
10	5,90	5,84	—
20	5,56	—	—

Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich ein ziemlich unregelmässiges Verhalten dieser Halogenverbindungen.

Während beispielsweise vom Aethylbromid zum Aethyljodid, und ebenso vom Aethylbromid zum Aethylenbromid eine Erhöhung der specifischen Cohäsion erfolgt, findet vom Aethylenchlorid zum Aethylenbromid eine Erniedrigung statt. Uebrigens wird sich weiter unten zeigen, dass für die Halogensalze in weingeistigen Lösungen ganz ähnliche Verhältnisse gelten. Die Thatsache, dass die specifische Cohäsion der Aethylenchloridlösung grösser ist, wie die der Lösung des Aethylidenchlorids, entspricht ganz der von R. Schiff gemachten Erfahrung, wonach die Constanten dieser Flüssig-

keiten an sich bei ihren Siedepunkten gleiche Beziehungen zeigen.

Ich will jedoch nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass in diesen, sich auf methylalkoholische Lösungen beziehenden Werthen schon die zweite Decimale von den Fehlern beeinflusst sein könnte. Es sind bei diesen Lösungen sehr verschiedene Fehlerquellen zu berücksichtigen, so dass ich trotz theilweiser mehrfacher Prüfung der Werthe mit verschiedentlich hergestellten Lösungen dieselben doch nicht ohne einigen Vorbehalt veröffentlichen möchte. Ein Gleiches gilt für die folgenden Werthe, welche sich auf Lösungen von aromatischen Körpern in wässrigem Methyl- und Aethylalkohol beziehen, und deren Veröffentlichung mir trotz etwaiger Ungenauigkeiten geboten erscheint. Als Lösungsmittel dienten 50- und 85volumproc. Methyl- und 50proc. Aethylalkohol.

Lösungsmittel: Methylalkohol 50 Vol.-Proc. $a^2 = 7{,}81$.				Lösungsmitt.: Aethylalkohol 50 Vol.-Proc. $a^2 = 6{,}36$.
I Concentr.	Anilin a^2	O-Toluidin a^2	P-Toluidin a^2	Anilin a^2
4	—	7,66	7,59	—
5	7,65	—	—	6,49
10	7,63	7,62	—	6,61

	Phenol a^2	Resorcin a^2	Hydrochinon a^2	Phenol a^2
5	7,53	7,90	7,89	6,50
10	—	7,96	7,91	—

Lösungsmittel: Methylalkohol 85 Vol.-Proc. $a^2 = 6{,}34$.

	Benzol a^2	Toluol a^2	Anilin a^2	O-Toluidin a^2	P-Toluidin a^2
5	6,28	6,22	6,46	6,42	6,40
10	6,21	—	—	6,54	6,46

	Nitrobenzol a^2	O-Nitrotoluol a^2	P-Nitrotoluol a^2
2,5	6,39	6,37	6,40
5	6,43	6,40	—

Werden die Constanten a^2 des Lösungsmittels mit denen der Lösungen verglichen, so zeigt sich, dass bei einem Theile der Lösungen dieselben niedriger sind, wie die des Lösungs-

mittels, und in diesem Falle mit wachsender Concentration abnehmen, dass aber andere höher stehen und mit zunehmender Concentration wachsen.

Im 50proc. Methylalkohol sind die specifischen Cohäsionen der Phenollösungen und derjenigen der Amidoverbindungen geringer wie die des Alkohols, höher dagegen die von Resorcin und Hydrochinon.

Im 50proc. Aethylalkohol steht die Constante a^2 der Lösung sowohl des Anilins wie des Phenols höher wie die des Lösungsmittels.

Im 85proc. Methylalkohol endlich wirken von den untersuchten Verbindungen nur die der Kohlenwasserstoffe erniedrigend auf die Constante des Lösungsmittels.

Der Grund dieser zunächst allerdings auffallenden Erscheinung ist nicht schwer zu erkennen.

Die specifische Cohäsion jener gelösten aromatischen Verbindungen an sich liegt zwar weit niedriger als die des Wassers, aber nicht unbeträchtlich höher wie die des Methyl- und Aethylalkohols. Werden daher jene aromatischen Stoffe in Mischungen der Alkohole mit Wasser gelöst, so ist es natürlich, dass mit wachsendem Alkoholgehalt der Mischung die Erniedrigung der specifischen Cohäsion, welche die Mischung durch Auflösen der aromatischen Substanz erfährt, immer geringer wird, und von einem bestimmten Concentrationspunkte an, wo dieselbe = 0 ist, das Gegentheil, d. h. Erhöhung derselben, stattfindet. Ich habe diesen Concentrationspunkt, wo die Kraft, mit welcher der gelöste Stoff die specifische Cohäsion des im Lösungsmittel enthaltenen Wassers zu erniedrigen strebt, gleich derjenigen ist, mit welcher dieselbe Constante des darin enthaltenen Alkohols erhöht wird, für mehrere Stoffe bestimmt.

Die Col. II, III und IV geben denjenigen Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol (in Volumprocenten) an, für welchen die unter I genannten aromatischen Stoffe keine Veränderung der specifischen Cohäsion bewirken.

I.	II. Methylalkohol	III. Aethylalkohol	IV. Isobutylalkohol
Anilin	57,5	37,5	—
O-Toluidin	60	—	—
P-Toluidin	72,5	—	—
Benzaldehyd	57,5	36,5	—
Phenol	64	41,5	—
Resorcin	37,5	24	—
Hydrochinon	33	22,5	—
Pyrogallol	35	25	5,5

In den Fällen, wo eine grössere Löslichkeit der aromatischen Substanz vorhanden, war es möglich, jenen Concentrationspunkt, für welchen Kräftegleichgewicht stattfindet, bis auf Bruchtheile von Procenten richtig zu bestimmen. So wurden beispielsweise vom Anilin mehr als 20% in 57,5proc. Methyl- oder 36,5proc. Aethylalkohol gelöst, ohne dass die geringste Beeinflussung der Steighöhe des Lösungsmittels erfolgt wäre. Ist dagegen die Löslichkeit weniger bedeutend, so wird eine genauere Bestimmung jenes Punktes kaum möglich sein. Ich habe daher davon abgesehen, in obiger Tabelle die ungefähr bestimmten Concentrationspunkte für Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe anzugeben, und will nur erwähnen, dass jene Punkte für Benzol, Toluol, Cumol und Naphtalin in Lösungen von verdünntem Methylalkohol innerhalb der Grenzen 90% und 93% liegen.

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, 1) dass für ein und dieselbe gelöste Substanz jener Concentrationspunkt zunimmt vom höheren zum niederen Alkohole, und 2) dass in demselben Lösungsmittel jener Concentrationspunkt für denjenigen aromatischen Stoff am tiefsten liegt, welcher bei seiner Lösung in reinem Wasser die grösste Erniedrigung der specifischen Cohäsion des Wassers hervorzubringen im Stande ist. Beides spricht sehr für die Richtigkeit unserer obigen Auffassung.

Danach sind es naturgemäss nicht nur aromatische Stoffe, welche jene Eigenthümlichkeit zeigen. Auch viele Körper der Fettreihe, deren Capillaritätsconstante a^2 zwischen derjenigen von Wasser und Alkohol liegt, erhöhen oder erniedrigen die specifische Cohäsion des wässrigen

Alkohols je nach dessen Concentration. So wirkt beispielsweise im 50proc. Aethylalkohol ein Zusatz von Methylalkohol erhöhend auf die Constante. Es ergab sich aber, dass nicht jede Flüssigkeit mit obiger Eigenschaft sich ähnlich verhält. Glycerin, dessen specifische Cohäsion bekanntlich weit höher liegt, als die der gewöhnlichen Alkohole, brachte dennoch, selbst in den concentrirtesten weingeistigen Mischungen gelöst, stets eine Erniedrigung der Steighöhe des Lösungsmittels hervor. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass viele Substanzen, deren specifische Cohäsion grösser ist wie die des Alkohols, bei ihrer Mischung mit diesem, auch bei Abwesenheit von Wasser, eine Erniedrigung der specifischen Cohäsion desselben erzeugen, mit anderen Worten, dass die specifische Cohäsion einer Mischung von Flüssigkeiten nicht nothwendig zwischen den Constanten einer jeden derselben liegt, sondern auch unterhalb der Werthe beider liegen kann.

Es sind eine Anzahl Mischungen von Aethylalkohol und anderen Flüssigkeiten dieserhalb untersucht worden.

Ein regelmässiges Verhalten zeigten Mischungen von Aethylalkohol mit Benzol, Toluol, Benzoylalkohol, Benzaldehyd, Phenol und Anilin; die Constante der Mischung lag in allen Concentrationen zwischen denen der Bestandtheile.

Anders verhielten sich Mischungen des Aethylalkohols mit Glycerin, Milchsäure, Benzylchlorid, Nitrobenzol und O-Nitrotoluol. Hier ist der Werth jener Constanten der Mischung stets kleiner wie der Werth a^2 eines jeden im Gemisch befindlichen Körpers.

So fand ich die Capillaritätsconstante des reinen Nitrobenzols $a^2 = 7{,}285$ (bei 15°) und die des Aethylalkohols $a^2 = 5{,}743$. Setzt man zum Nitrobenzol nur 5 Volumproc. des Alkohols, so nimmt die Constante des Gemisches den Werth 5,170 an, ein Werth, der bei weiterem Zusatze von Alkohol sein Minimum von etwa 4,982 erreicht, um sich dann allmählich wieder der Constante des Alkohols zu nähern.

Diese Thatsache, welche unwillkürlich an die ähnlichen Verhältnisse erinnert, welche für den Siedepunkt gewisser Flüssigkeitsgemische und Schmelzpunkt von Gemischen und Legirungen gelten, konnte auch nachgewiesen werden für die Lösungen gewisser Flüssigkeiten in Wasser. Während der Werth der specifischen Cohäsion von wässrigem Methyl- und Aethylalkohol in allen Concentrationen zwischen den entsprechenden Werthen des Alkohols und des Wassers liegt, ist die specifische Cohäsion einer gesättigten Lösung von Isobutyl- und Isoamylalkohol beträchtlich geringer wie diejenige der reinen Alkohole.[1])

In meiner ersten Abhandlung habe ich den folgenden Satz aufgestellt:

„Die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Moleculargewicht ist für die Lösungen je zweier Körper eine nur von der relativen Grösse der Concentrationen abhängige Constante."

Durch ausgedehnte Versuche habe ich auch die annähernde Gültigkeit jenes Satzes für Lösungen in wässrigem Methyl- und Aethylalkohol beweisen können. Die Veröffentlichung der Werthe würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, ich begnüge mich daher damit, anzuführen, dass ich in den verschiedensten Concentrationen für Methyl- und Aethylalkohol, andererseits Isobutyl- und Isoamylalkohol gelöst in bestimmten Concentrationen von wässrigem Methyl- und Aethylalkohol den Werth jener constanten Differenzen bestimmt habe, welche durch Subtraction der Quotienten aus Steighöhe (bez. specifische Cohäsion) und Moleculargewicht $\frac{h}{m}$ $\left(\text{bez. } \frac{a^2}{m}\right)$ erhalten werden.

In Col. I der folgenden Tabelle findet sich der Alkoholgehalt des als Lösungsmittel angewandten wässrigen Alkohols in Volumprocenten angegeben, während sich in den Col. II und III die gefundenen Mittelwerthe der Differenzen

[1]) Die Werthe siehe weiter unten Seite 188.

$D = 1000.\left(\frac{a^2}{m} - \frac{a_1^2}{m_1}\right)$ für Lösungen von Methyl-, Aethylalkohol und Isobutyl-, Isoamylalkohol finden.

Lösungsmittel:	Methylalkohol / Aethylalkohol	Isobutylalkohol / Isoamylalkohol
	D	D
Wasser	139	49
Methylalkohol 12,5 %	118	37
25 „	98	27
50 „	79	18
Aethylalkohol 12,5 „	105	32
25 „	86	22
50 „	68	14

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass bei gleicher Vermehrung der Concentration des Lösungsmittels die Abnahme jener Differenzen nahezu gleich gross ist.

Ich nehme übrigens an dieser Stelle noch einmal Veranlassung, ausdrücklich hervorzuheben, dass obiger, in meiner vorigen Arbeit formulirte Satz nur annähernd gilt und auf gewisse mittlere Concentrationen beschränkt ist.

Construiren wir uns Curven, indem wir die Concentrationen auf der Abscissenachse, die zugehörigen Werthe $\frac{a^2}{m}$ (welche die gehobenen Molekülzahlen der gelösten Substanzen darstellen), als Ordinaten auftragen, so besagt jener Satz, dass für die den Lösungen zweier homologer oder verwandter Körper entsprechenden Curven der senkrechte Curvenabstand (in Bezug auf die Abscissenachse) für mittlere x nahezu constant ist. Dieser Satz hat daher eine ebenso begrenzte Gültigkeit, wie sehr viele, vielleicht die meisten anderen für Lösungen geltenden Gesetze.

Selbst dem von Duclaux[1]) aufgestellten und am Schlusse meiner vorigen Arbeit hervorgehobenen Gesetze dürfte nur eine annähernde Gültigkeit zukommen. Ich gebe den Wortlaut dieses Gesetzes, welches mir trotz jener annähernden Gültigkeit sehr wichtig erscheint, hier nochmals wieder:

---

[1]) Duclaux, Ann. Chim. Phys. [5] 13, 76.

„Si avec les divers alcools ou les divers acides gras on compose des dissolutions à des titres variés, et si l'on compare entre elles celles de ces dissolutions, qui ont même tension superficielle, les proportions centésimales d'alcool ou d'acide qu'elles renferment, seront entre elles dans un rapport constant, indépendant de la valeur de la tension."

Duclaux hat die Werthe für die Oberflächenspannung bestimmt nach einer seinen Angaben nach ebenso zuverlässigen wie praktischen Methode. Sie beruht auf der Annahme, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten proportional ist dem Gewichte der Tropfen, welche sich beim Ausflusse der Flüssigkeiten aus ein und derselben Capillare loslösen. Es musste immerhin wünschenswerth sein, auch durch Bestimmung der Constanten h bez. a^2 nach der gebräuchlichsten Methode, durch Aufsteigen in Capillaren, den Werth des genannten Gesetzes eingehender zu prüfen. Dies war um so mehr erwünscht, als Duclaux, wie ich gelegentlich erwähnte, die Frage nicht discutirt, ob nicht an Stelle der Constanten $h.s$ der Werth h zu setzen ist, zumal die Werthe $h.s$ und h für die von Duclaux untersuchten Lösungen meist nur ausserordentlich geringe Differenzen zeigen. Ich habe daher mit grösstmöglichster Genauigkeit die Constanten a^2 und $\frac{a^2 s}{2}$ für wässrige Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol bestimmt, und zwar in einer grösseren Anzahl von Concentrationen, als dies in meiner ersten Abhandlung geschah. Duclaux hat Volumprocente gelöst, während ich bisher meist mit Gewichts-Volumprocenten rechnete. Um vergleichbare Concentrationen zu erhalten, habe ich diesmal ausnahmsweise die Menge des Wassers constant gelassen, so dass die Col. I der folgenden Tabelle angiebt, wie viel Gewichtstheile des betreffenden Alkohols auf 100 Gewichtsth. Wasser in der Mischung enthalten sind. Die specifischen Gewichte sind sämmtlich hier wie weiter unten von mir mittelst eines mit Thermometer versehenen und etwa 30 Ccm. fassenden Pyknometers bei 15° genommen und auf Wasser von 4° reducirt worden.

I	Methylalkohol			Aethylalkohol		
Concentr.	s	a^2	$\frac{a^2 s}{2}$	s	a^2	$\frac{a^2 s}{2}$
2	0,9955	13,743	6,840	0,9953	12,981	6,460
4	0,9922	13,085	6,492	0,9921	11,938	5,837
6	0,9892	12,421	6,193	0,9892	11,186	5,533
8	0,9865	12,032	5,935	0,9866	10,613	5,260
10	0,9840	11,675	5,744	0,9843	10,152	4,996
12	0,9816	11,318	5,555	0,9821	9,757	4,791
14	0,9794	11,045	5,409	0,9801	9,409	4,611
16	0,9773	10,791	5,273	0,9784	9,118	4,460
18	0,9751	10,547	5,142	0,9767	8,832	4,313
20	0,9731	10,340	5,031	0,9749	8,563	4,174
30	0,9645	9,494	4,579	0,9674	7,689	3,720
40	0,9568	8,930	4,272	0,9599	7,125	3,419
50	0,9497	8,498	4,035	0,9530	6,773	3,239
60	0,9434	8,187	3,862	0,9452	6,580	3,109
80	0,9311	7,783	3,624	0,9314	6,373	2,968
160	0,8968	7,031	3,153	—	—	—
∞	0,8004	5,809	2,325	0,7969	5,743	2,288
	Isobutylalkohol			Isoamylalkohol		
0,25	0,9984	13,141	6,560	0,9986	11,421	5,702
0,50	0,9981	12,088	6,033	0,9982	9,879	4,930
0,75	0,9976	11,280	5,627	0,9977	8,934	4,456
1	0,9973	10,628	5,299	0,9975	8,234	4,107
1,25	0,9970	10,152	5,061	0,9973	7,670	3,825
1,50	0,9965	9,776	4,871	0,9969	7,229	3,603
1,75	0,9962	9,406	4,785	0,9965	6,824	3,400
2	0,9959	9,109	4,535	0,9962	6,486	3,231
3	0,9945	8,112	4,033	—	—	—
4	0,9933	7,388	3,670	—	—	—
5	0,9920	6,862	3,404	—	—	—
6	0,9910	6,430	3,186	—	—	—
7	0,9898	6,016	2,977	—	—	—
8	0,9887	5,659	2,797	—	—	—
Gesättigt	0,9863	5,020	2,475	0,9948	5,358	2,665
∞	0,8003	5,726	2,291	0,8140	5,649	2,299

Die Tabellen liefern nicht mit Gewissheit die gewünschte Entscheidung. Stellen wir mit Hülfe der Interpolation die Duclaux'schen Verhältnisszahlen fest, so zeigt sich für Isoamyl- und Isobutylalkohol bei allen Concentrationen eine nahezu völlige Constanz derselben; sei es, dass wir a^2 oder

$\frac{a^2 s}{2}$ vergleichen, wir erhalten stets für gleiche specifische wie wirkliche Cohäsion ein Concentrationsverhältniss, welches nur um sehr wenig geringer ist, wie 3 : 1. Nicht viel anders ist es für Aethyl- und Isobutylalkohol. Das Concentrationsverhältniss ist hier in beiden Fällen nahezu = 8 : 1. Doch ist in den grösseren Concentrationen eine geringe Zunahme dieses Verhältnisses bemerklich. Am bedeutendsten aber wird die Zunahme jener Verhältnisszahl, wenn Lösungen von Methyl- und Aethylalkohol auf einander bezogen werden. Hier ist dieselbe so gross, dass sie nicht von den Fehlerquellen beeinflusst sein kann. Während in den niederen und mittleren Concentrationen die Verhältnisszahl sowohl für die Werthe a^2 wie α nahezu 2 : 1 beträgt, wächst dieselbe in der Concentration $\frac{160}{100}$ (für Methylalkohol) auf 4 bez. 3 : 1, je nachdem es sich um die Werthe a^2 oder α handelt.

Das Gesetz von Duclaux gilt demnach nur angenähert, und zwar bez. der untersuchten Lösungen angenäherter für die Werthe $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$ wie die entsprechenden a^2.

Danach wäre Duclaux allerdings berechtigt, jenes Gesetz auf die Werthe der Oberflächenspannung zu beziehen, doch scheint es mir, dass ein ganz analoges Gesetz auch auf die Werthe der specifischen Cohäsion bezogen werden darf. Zu dieser Annahme veranlasst mich namentlich das Verhalten der Salzlösungen, für welche, wie sich weiter unten zeigen wird, analoge Verhältnisse gelten, nur mit dem Unterschiede, dass für diese Lösungen grosse Differenzen in den Werthen a^2 und α stattfinden.

Bevor ich mich zur Besprechung der Salzlösungen wende, sei noch erwähnt, dass bei den Curven der specifischen wie der wirklichen Cohäsion, deren y (= a^2 bez. α) für jedes x (Concentration) experimentell bestimmbar ist, d. h. also bei den Curven, welche für Mischungen von Flüssigkeiten (mit Wasser) gelten, für endliche x kein Minimum von y existirt, sondern diese Curven verlaufen asymptotisch nach derjenigen

Geraden, welche parallel zur X-Achse gezogen ist durch den Punkt, dessen Abscisse $x = \infty$ ist. Es ist dies der Punkt, dessen Ordinate die specifische bez. wirkliche Cohäsion des gelösten Stoffes darstellt. Dem gegenüber zeigt sich bei den Curven der specifischen Cohäsion für die Flüssigkeitsgemische, welche, weil nicht in jedem Verhältniss mischbar, als Lösungen bezeichnet werden, dass der Werth y für die Concentration der Löslichkeitsgrenze zuweilen tiefer liegt, wie das y, welches dem Werthe $x = \infty$ entspricht. Aber in allen untersuchten Fällen lag in Bezug auf die Curven der wirklichen Cohäsion das y der Löslichkeitsgrenze höher, wie das y für $x = \infty$.

Wichtig für die Theorie der Lösung erscheint mir aber die Thatsache, dass jene beiden Ordinaten meist nur um sehr wenig unterschieden sind, mit anderen Worten, dass die Cohäsion einer gesättigten Lösung meist nur sehr wenig grösser ist wie die Cohäsion der gelösten Substanz.

Vom Standpunkte der wahrscheinlichsten Theorien[1]) wächst die Löslichkeit eines Körpers mit der Grösse der Adhäsion seiner Moleküle zu denen des Lösungsmittels, vermindert um die halbe Summe der Cohäsionen: 1) der zu lösenden Substanz, 2) des Lösungsmittels. Demnach wäre der Sättigungspunkt jener Punkt, wo jene erste Kraft den beiden letzten das Gleichgewicht hielte, woraus folgt, dass die Cohäsion einer gesättigten Lösung nahezu gleich ist der Cohäsion der gelösten Substanz. In der That gewinnt diese Annahme ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit durch obiges, aus den Capillaritätserscheinungen gezogene Ergebniss, wonach die Cohäsion einer gesättigten Lösung meist nur um wenig grösser ist, wie die der gelösten Substanz. Dass dies in der That der Fall ist, ergiebt sich, abgesehen von obiger Tabelle der Alkohole, schon aus den in meiner ersten Abhandlung veröffentlichten Steighöhen sehr vieler Lösungen. Ich habe ausserdem eine grössere Anzahl gesättigter Lösungen untersucht und fand namentlich da obiges

[1]) Siehe Nicol, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2160.

Ergebniss bestätigt, wo die Löslichkeit nicht zu unbedeutend ist.

Für Anilin beträgt die Cohäsion einer gesättigten Lösung $\alpha = 4{,}577$, während dem Anilin selbst nach meinen Bestimmungen die Cohäsion $\alpha = 4{,}311$ zukommt. Aehnlich verhielten sich andere aromatische Stoffe.

Die Untersuchung gesättigter Lösungen der Ester der Fettsäuren ergab, dass der Unterschied in der Cohäsion des Esters und seiner gesättigten wässrigen Lösung um so geringer war, je kleiner das Moleculargewicht, also je grösser die Löslichkeit. Doch zeigten gesättigte Lösungen isomerer Ester nicht genau gleiche Cohäsion, und zwar kam stets dem Acetat die geringste Cohäsion zu. Der Unterschied der Cohäsion ($\alpha - \alpha_1$) von Aethylformiat und Methylacetat und ihrer gesättigten Lösungen beträgt ungefähr 0,5 bez. 0,1, von Propylformiat, Methylpropionat und Aethylacetat ungefähr 1,5 bez. 1,0 bez. 0,6, von Isobutylformiat, Propylacetat, Aethylpropionat und Methylbutyrat (auch Allylacetat) durchschnittlich 1,5 (Acetat 1,1) und endlich von Isoamylformiat, Isobutylacetat, Propylpropionat und Aethylbutyrat durchschnittlich 1,6 (Acetat 1,2).

Ich sehe von einer Veröffentlichung der gefundenen Werthe ab, da dieselben wegen der Schwierigkeit, absolut gesättigte Lösungen dieser Ester herzustellen, keine grössere Genauigkeit beanspruchen können.

Aus obigen Werthen, wie auch aus denen meiner ersten Abhandlung ziehe ich den Schluss, dass der Verlauf der Curven der wirklichen Cohäsion sowohl für Mischungen wie Lösungen ausser von der Löslichkeit[1]) in erster Linie abhängig ist von der Cohäsion des gelösten Stoffes an sich, also von der Lage des Punktes, welcher $x = \infty$ und das diesem entsprechende experimentell feststellbare y als Coordinaten hat. Je grösser dieses y ist (im negativen Sinne), und je geringer die Löslichkeit, um so steiler ist die Curve der wirklichen Cohäsion. Bei der Besprechung der Salzlösungen werde ich auf diesen Punkt zurückkommen.

[1]) Siehe Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2304.

Bei der Untersuchung der Salzlösungen hat mich die Constante $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$ besonders interessirt. Ich muss hier Einiges über die Bedeutung dieser Constante, wie auch der Constante a^2 nachholen.

Aus der Theorie (Laplace, Poisson, Gauss) ergeben sich (unter Vernachlässigung des Meniscus) die beiden Gleichungen:

$$h = \frac{H}{s} \cos \vartheta \frac{1}{r} \quad \text{(I) (abgekürzt)}$$

$$G = \frac{H}{2} \cos \vartheta \quad \text{(II)}$$

Es bedeutet:

h die Steighöhe der Flüssigkeit;

H den auf die Oberflächeneinheit einer Kugeloberfläche mit dem Radius 1 infolge der Oberflächenspannung ausgeübten Druck (resp. Zug);

s das specifische Gewicht der Flüssigkeit;

ϑ den Randwinkel, welchen das letzte Flüssigkeitstheilchen am Rande der Oberfläche mit der Röhrenwand bildet;

r den Röhrenradius und

G das Gewicht der von der Längeneinheit der Berührungslinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Flüssigkeit.

Für die die Wandung völlig benetzenden Flüssigkeiten ist der Randwinkel $\vartheta = 0$. Wird gemäss der Bezeichnung $\frac{H}{s} = a^2$ gesetzt, so gehen unter der Voraussetzung, dass $\vartheta = 0$ ist, obige beiden Gleichungen über in:

$$rh = \frac{H}{s} = a^2 \quad \text{(III) und}$$

$$G = \frac{H}{2} = \frac{a^2 s}{2} = \alpha \quad \text{(IV)}$$

Durch Combination dieser Gleichungen ergiebt sich, eingedenk der oben gegebenen Definition von H und G, dass das halbe Produkt aus Steighöhe, Röhrenradius und specif.

Gewicht als absolutes Maass der wirklichen Cohäsion angesehen werden darf, vorausgesetzt der Randwinkel ist = 0. Nun ist aber auf Grund neuerer Untersuchungen, namentlich derjenigen Wilhelmy's[1]), stark angezweifelt worden, ob die Voraussetzung der Theorie Poisson's für die Gültigkeit der Gleichungen III und IV auf experimentellem Wege zu erfüllen ist, d. h. ob eine derartige Benetzung der Wände durch die Flüssigkeiten herzustellen ist, dass $\vartheta = 0$ gesetzt werden darf.

Quincke hat sich in seinen bekannten, ausgedehnten Arbeiten über die Capillaritätsphänomene eingehend mit dieser Frage beschäftigt. Es können hier nur die Arbeiten über die Cohäsion der Salzlösungen Erwähnung finden.[2]) Quincke hat, um sich über die Grösse des Winkels ϑ zu vergewissern, für eine grosse Zahl von Salzlösungen die Constante $\alpha = \frac{a^2 s}{2}$ nach zwei Methoden bestimmt: 1) durch Bestimmung in Röhren, 2) durch Messung von Luftblasen. Der auffallende Umstand, dass die nach letzterer Methode erhaltenen Werthe stets grösser sind, als die in Röhren erlangten, wird von Quincke dem Einflusse des Randwinkels zugeschrieben, dessen Grösse durch Beziehung beider Arten von Werthen auf einander berechnet wird. Quincke findet auf diese Weise, dass der Randwinkel der von ihm untersuchten Lösungen in Röhren fast immer zwischen 20° und 30° schwankte, und folgert daraus, dass die wirkliche Cohäsion jener Salzlösungen um etwa $^1/_{10}$ des Werthes höher lag, als die aus den Steighöhen und specifischen Gewichten berechnete. Doch ist zu bemerken, dass Quincke[3]) in seiner letzten Arbeit zu folgendem Schlusse kommt: „Der Randwinkel der freien Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol u. s. w., und wässriger oder alkoholischer Salzlösungen gegen reine Glas-, Krystall- oder Metallflächen scheint 0°."

Jene Annahme Quinke's, wonach eine völlige Benetzung

[1]) Wilhelmy, Pogg. Ann. **119**, 199; **121**, 44 u. **122**, 1.
[2]) Quincke, das. **160**, 337 u. 560.
[3]) Das. [2] **2**, 193.

der Röhrenwände durch wässrige Salzlösungen gar nicht oder nur auf sehr kurze Zeit herzustellen sei, wird in einer neuerdings erschienenen, sehr eingehenden Arbeit über die Cohäsion von Salzlösungen von P. Volkmann[1]) widerlegt.

Volkmann lässt die Flüssigkeit nicht, wie dies Quinke gethan hat, in trocknen Röhren aufsteigen. Die Röhren lagen zur Reinigung zunächst einige Zeit in Säure resp. Alkohol und vor der Beobachtung dann längere Zeit in der Salzlösung resp. destillirtem Wasser. Nur auf diese Weise ist es nach Volkmann möglich, eine völlig gleichmässige Oberflächenbeschaffenheit der festen Wand zu erreichen und die Reibung der Flüssigkeit an der Wand zu vermeiden. Weiter zeigte es sich als zweckmässig, nicht luftfreies Wasser zur Herstellung der Salzlösungen zu verwenden.

Volkmann nimmt an, dass er durch Beobachtung dieser Regeln, namentlich auch durch Anwendung nicht zu enger Röhren, eine völlige Benetzung der Röhrenwände erzielt habe. Die leichte Verschiebbarkeit der Flüssigkeitssäule in dem Rohr und die Uebertragung der geringsten Erschütterungen auf den Meniscus, welche sich durch regelmässige Oscillationen derselben um die Ruhelage kundgab, sprachen ihm dafür.

Es dürfte in der That wohl nicht bezweifelt werden können, dass Volkmann eine völlige Benetzung erzielt hat; indess habe ich durch meine Untersuchungen die Ueberzeugung gewonnen, dass auch eine solche leicht und sicher erreicht werden kann, auch wenn man die Röhre enger wählt, wie dies von Volkmann geschehen ist[2]), und wenn man, wie ich dies gethan, die Flüssigkeit in absolut trocknen, gut gereinigten Röhren aufsteigen lässt.

Die Benetzung sehr enger Röhren, deren Radius etwa geringer ist als 0,1 Mm., ist gewiss wegen der Grösse der Reibung zu verwerfen, wie dies die Versuche Simon's[3]) beweisen. Aber in Röhren von über 0,1 Mm. Radius, wie die-

[1]) Volkmann, Pogg. Ann. [2] 17, 353; siehe auch das. 11, 177 u. 16, 321.

[2]) Volkmann benutzte Röhren von 0,5—1,1 Mm. Radius.

[3]) Simon, Ann. Chim. Phys. [3] 32, 5.

selben von Quincke, mir und anderen Beobachtern angewandt wurden, ist die Reibung — wenigstens in Bezug auf nicht zu concentrirte Lösungen — zu unbedeutend, als dass hieraus wesentliche Fehler entstehen könnten.

Auf die Reibung können namentlich aber nicht diejenigen bedeutenden Abweichungen zurückgeführt werden, welche sich in den von den verschiedenen Beobachtern aufgestellten Werthen der Constanten a^2 und α für Wasser und — meist diesen Abweichungen entsprechend — für andere Flüssigkeiten finden.

Die Constante a^2 für Wasser ist wie folgt bestimmt worden:

	a^2	
Volkmann	15,06 15,14 15,08	bei 15°—16° in drei verschiedenen Röhren
Quinke[1])	14,70	muthmaasslich ca. 15°
Frankenheim[2])	14,84	bei 16,5°
Hagen[3])	15,12	
Brunner[4])	14,88	bei 15°
Wolf[5])	15,09 15,39	bei 15°
Gay-Lussac	15,03	bei 11°
Rodenbeck[6])	14,64	bei 17,5°

Ich habe fast täglich mehrmals die Steighöhe des Wassers bestimmt und fand dieselbe in meiner Röhre bei 15° stets constant bei 78,55 Mm., die Steighöhe änderte sich mehrere Stunden nicht, vorausgesetzt, dass die Zimmertemperatur constant blieb.

Durch Reduction dieser Steighöhe auf ein Normalrohr ergiebt sich hieraus:

für Wasser $a^2 = 14{,}77$ Mm.

---

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 160, 371.
[2]) Frankenheim, das. 37, 413.
[3]) Hagen, Abhandl. d. Berl. Akad. 1845.
[4]) Brunner, Pogg. Ann. 70, 508.
[5]) Wolf, das. 102, 574 u. 577.
[6]) Rodenbeck, Beiblätter 4, 105 (1880).

Volkmann hält die von ihm gefundenen Werthe gegenüber denjenigen Quincke's und anderer Beobachter aufrecht und ist geneigt, die Abweichungen theils auf Unsicherheit der Durchmesserbestimmung in engen Röhren, theils aber, wie bei Quincke, auf die Reibung in engen Röhren und unvollkommene Benetzung zurückzuführen. Diese Reibung würde nach Volkmann hauptsächlich resultiren aus der Benutzung enger und vorher getrockneter Röhren.

Ich kann mich zu dieser Auffassung Volkmann's nicht bekennen.

Zunächst ist es mir nicht wahrscheinlich, dass diese Abweichungen auf unvollkommene Benetzung zurückzuführen sind; zum mindesten dürfte dies nicht der Fall sein in Bezug auf die von Volkmann und von mir gefundenen Werthe.

Bei der Beobachtung in Capillaren zeigen sich allerdings stets, wenn die Röhren nicht völlig rein sind, mehr oder weniger beträchtliche Schwankungen oder gar völlige Inconstanz der Steighöhe. Wenn die verschiedensten Beobachter sehr oft eine derartige Inconstanz wahrnahmen, so dürfte dies wohl am häufigsten auf den Umstand zurückzuführen sein, dass eine stets absolute Reinhaltung der Röhre — namentlich bei den meist angewandten Reinigungsmethoden — nicht leicht zu erzielen ist. Eine solche Inconstanz ist unzweifelhaft mit Recht auf eine unvollkommene Benetzung zurückgeführt. Während ich nun am Anfange meiner Untersuchungen auch häufig derartige Wahrnehmungen machte, wüsste ich mich bei meinem späteren Reinigungsverfahren[1]) kaum zu erinnern, dass ich jemals wieder eine irgendwie beträchtliche Inconstanz der Steighöhe beobachtet hätte. Wie schon erwähnt, habe ich beispielsweise ausserordentlich häufig die Steighöhe des Wassers beobachtet und dieselbe stets constant gefunden.

Nun wäre es ja allerdings nicht unmöglich, dass auch bei stets constanter Steighöhe derselben Flüssigkeit in demselben Rohre die Benetzung nicht vollständig wäre. In diesem Falle würde stets da, wo völlige Constanz der Steig-

[1]) Siehe Seite 178.

höhe beobachtet wurde, genau derselbe Fehler stattgefunden haben.

Aber eine derartige Hypothese (die auch meines Wissens noch nicht aufgestellt wurde) erscheint mir so lange überflüssig zu sein, als einfachere Annahmen ausreichen, die vorhandenen Abweichungen zu erklären.

Es giebt hier eine so grosse Anzahl von Fehlerquellen, dass es wunderbar sein würde, wenn derartige Abweichungen nicht stattfänden. Hätten sich sämmtliche Beobachter desselben Rohres bedienen können, so würden gewiss jene Abweichungen nicht stattgefunden haben.

Auf die Ungenauigkeit der Durchmesserbestimmung hat schon Volkmann hingewiesen, und auf den grossen Fehler, der wegen der Kleinheit des Durchmessers im Verhältniss zur Steighöhe hierdurch verursacht werden kann; auch den Einfluss der Luft in der Flüssigkeit erwähnt Volkmann, wenngleich er ihn nicht für sehr bedeutend hält; grösser dürfte aber jedenfalls der Einfluss der über der Flüssigkeit befindlichen Luft sein, und zwar verschieden je nach der Zusammensetzung und Dichte der Luft. Auch über den Einfluss des Glases auf die Dichte der Flüssigkeit ist noch nichts Sicheres bekannt — die Verdunstung übt jedenfalls einen, wenn auch bei Wasser geringen Einfluss aus — und schliesslich bezieht sich das Gesetz der umgekehrten Proportionalität von Steighöhe und Radius — wenn es überhaupt genau gelten würde — vielleicht wohl nur auf Röhren von genau kreisförmigem Durchschnitt. Diesen Ansprüchen genügen die benutzten Röhren nur mehr oder weniger.

Welche von diesen und ähnlichen von den Verschiedenheiten der Röhren beeinflussten Fehlerquellen hauptsächlich die Abweichungen in den Werthen der verschiedenen Beobachter bewirkt hat, soll und kann hier nicht entschieden werden; doch scheint mir die Erkenntniss, dass derartige Fehlerquellen die Abweichungen genügend erklären können, auszureichen, um von einer Hypothese der unvollkommenen Benetzung in den Fällen abzusehen, wo bei wiederholten Versuchen sich stets die Constanz der Steighöhe ergab.

Auch wäre ein Grund für diese unvollkommene Be-

netzung nicht einzusehen, und ich darf wohl — als sicheres Kriterium, dass von mir völlige Benetzung erreicht wurde — den Umstand ansehen, dass die durch Fallen und Steigen der Flüssigkeit erreichte Gleichgewichtslage so gut wie völlig gleich war; es zeigten sich hierbei Differenzen von höchstens $^2/_{10}$ Mm., die auf eine minimale Reibung oder andere Ursachen zurückzuführen sind. Würden die Abweichungen des von mir gefundenen Werthes der Constante a^2 für Wasser von denjenigen Volkmann's auf unvollkommener Benetzung beruhen, so müsste sich bei obigem Versuche eine Differenz von über 1,5 Mm. ergeben haben. Jener Versuch beweist auch[1]), dass aus der Reibung jene Abweichungen in den Constanten des Wassers (und dementsprechend auch der Lösungen) nicht erklärt werden können, zumal ich hier bemerken muss, dass die von mir veröffentlichten Werthe sich stets auf die durch Fallen erreichte Gleichgewichtslage beziehen; käme demnach die Reibung in's Spiel, so würde ich wegen der Benutzung einer engeren Röhre grössere Werthe haben finden müssen, wie Volkmann.

Volkmann beobachtet bei geringen Erschütterungen regelmässige Oscillationen des Meniscus um die Gleichgewichtslage. Eine derartig leichte Beweglichkeit, auf welche Volkmann grosses Gewicht legt, habe ich nicht wahrgenommen, was jedenfalls durch den geringeren Durchschnitt meiner Röhre bedingt war. Jene Beobachtung ist allerdings ein strenges Kriterium dafür, dass Volkmann völlige Benetzung erreichte, doch folgt umgekehrt, wo jene leichte Beweglichkeit nicht sichtbar, noch nicht, dass die Reibung so gross ist, um irgend einen erheblichen Fehler zu verursachen.

Es dürfte auch, wenigstens für engere Röhren, nach meinen Erfahrungen gleichgültig sein, ob dieselben vor den Versuchen getrocknet wurden, oder erst einige Stunden vorher mit der Flüssigkeit in Berührung waren. Ich habe zu wiederholten Malen die Röhre vor dem Versuche mehrere Stunden lang in Wasser gelegt, ohne dass ich irgendwie andere Beobachtungen gemacht hätte, als bei vorhergegan-

[1]) Siehe Volkmann, Pogg. Ann. [2] 11, 181.

genem Trocknen der Röhre. Auch ist kaum anzunehmen, dass bei vollkommener Reinheit der Röhre das Trocknen für die Benetzbarkeit nachtheilig sein konnte.

Ich glaube, ebenso wie Volkmann, dass die Abweichungen in den Constanten grossentheils, vielleicht nahezu vollkommen auf gelegentliche und constante Fehler in der Durchmesserbestimmung zurückzuführen sind. Da meine Röhre beim Calibriren wie auch unter dem Mikroskop mit Mikrometer sehr angenähert gleiche Weite und kreisförmigen Durchschnitt zeigte, so begnügte ich mich mit der Bestimmung des mittleren Radius vermittelst Quecksilber. Ich fand in 6 Bestimmungen:

$r = 0{,}188;\ 0{,}190;\ 0{,}188;\ 0{,}188;\ 0{,}188;\ 0{,}188.$

Gelegentliche grössere Fehler sind demnach bei diesen Bestimmungen nicht vorgekommen, doch wäre es nicht ausgeschlossen, dass bei diesen Bestimmungen constante Fehler auftreten.

Von eingehenderen Bestimmungen mittelst Mikroskop und Mikrometer habe ich abgesehen, da diese Methode wohl noch weniger genau sein dürfte, wie diejenige mittelst Quecksilber. So giebt Volkmann an, dass er auf diesem Wege nur eine Genauigkeit für r bis auf 0,001 und 0,002 Mm. erreicht habe.

Der Umstand, dass die von Quinke durch Messung von Luftblasen erhaltenen Werthe beträchtlich grösser sind, wie die aus den Steighöhen berechneten, dürfte viel eher aus Unvollkommenheiten jener Methode[1]), wie aus unvollständiger Benetzung der Röhren erklärt werden können.

Vorläufig ist es wohl kaum zu entscheiden, welche Werthe die genaueren sind. Aus der Thatsache, dass die Abweichungen bestehen, müssen wir erkennen, dass für α das Wort Cohäsion nur mit einiger Vorsicht gebraucht werden darf, denn es ist immerhin möglich, dass nur eine mehr oder weniger angenäherte Coincidenz zwischen Cohäsion und jenem gefundenen Werthe α stattfände. Glücklicherweise bleibt uns aber die Erkenntniss, dass der relative Fehler der in

[1]) Siehe hierüber Volkmann, Pogg. Ann. [2] 17, 378.

demselben Rohre erhaltenen Werthe weitaus geringer ist wie der relative Fehler der in verschiedenen Röhren erhaltenen.[1])

Bevor ich auf die Ergebnisse meiner Versuche eingehe, muss ich noch einige Arbeiten erwähnen, welche denjenigen Quinke's und Volkmann's vorausgegangen sind.

Simon[2]) hat zuerst Untersuchungen über die Cohäsion von Salzlösungen mit einigen gesättigten Salzlösungen ausgeführt, und ist zu dem wichtigen Resultate gelangt, dass die Cohäsion der untersuchten Lösungen meist grösser war wie diejenige des Wassers.

Buliginsky[3]) hat Untersuchungen angestellt mit Lösungen von Kaliumnitrat und Chlorammonium in verschiedenen Concentrationen. Er folgert aus seinen Versuchen, dass die wirkliche Cohäsion dieser Salzlösungen nahezu proportional dem Salzgehalte der Lösung wächst, ein Satz, der von Quinke und auch von Volkmann, auf weitere Salzlösungen ausgedehnt, aufrecht erhalten wird. Namentlich letzterer betont aber die nur annähernde Gültigkeit jenes Satzes. Aus den Versuchen Volkmann's folgt, dass durch Auftragen der Concentrationen als Abscissen, der Cohäsionen als Ordinaten, Curven erhalten werden, die zwar (für die bestimmten Concentrationen) einer geraden Linie sehr nahe kommen, aber unzweifelhaft eine geringe Krümmung zeigen.

Ich werde weiter unten auf diesen Satz zurückkommen müssen und will hier noch zwei Arbeiten erwähnen, von C. A. Valson[4]) und O. Rother[5]), die beide über die Cohäsion von Salzlösungen handeln.

Rother ist in seiner erst vor Kurzem erschienenen umfangreichen Arbeit wesentlich zu denselben Resultaten wie

---

[1]) Es sei hier noch bemerkt, dass das von mir zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser nicht ausgekocht wurde.

[2]) Simon, Ann. Chim. Phys. [3] 32, 5.

[3]) Buliginsky, Pogg. Ann. 134, 440.

[4]) C. A. Valson, Compt. rend. 74, 103 (1872). Siehe auch Ann. Chim. Phys. [4] 20, 361 und Compt. rend. 69, 1140.

[5]) O. Rother, Pogg. Ann. 21, 576.

Volkmann gelangt. Da aber Rother nur in Röhren von elliptischem Querschnitt gearbeitet hat, so werde ich die Resultate dieser Arbeit nicht weiter berühren können.

Hr. Dr. Volkmann, mit welchem ich im brieflichen Verkehr gestanden, und dem ich für verschiedene, mir in Bezug auf meine Arbeit ertheilte liebenswürdige Rathschläge an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, ersucht mich, über die Arbeit von Rother das Folgende zu veröffentlichen:

1) „Für Röhren von elliptischem Querschnitt ist bisher noch keine Theorie aufgestellt worden. Die von Rother als solche ausgegebene kann schon darum nicht richtig sein, weil bei elliptischem Querschnitt die Contactlinie nicht in eine Ebene fällt. Die Uebereinstimmung der an 6 Röhren mit verschiedenem Querschnitt erhaltenen Resultate beweist dagegen nichts, indem alle 6 Röhren nahezu dasselbe Verhältniss von kleiner zu grosser Axe haben."

2) „Rother hat sich auf die Messung der grössten und kleinsten Axe beschränkt; die Ellipticität des Querschnitts wäre besonders zu prüfen gewesen. Die Querschnitte sind vielleicht gar keine Ellipsen gewesen und dann war auch aus diesem Grunde die Länge der angenommenen Contactlinie nicht die richtige."

3) „Die Wahl der von Rother angewandten Röhren mit sehr stark elliptischem Querschnitt muss schon darum für unglücklich erklärt werden, weil die kleine Halbaxe (bis 0,07 Mm.), welche die Steighöhe besonders bedingt, gar nicht hinreichend genau messbar ist."

Näher eingehen muss ich auf die Arbeit von Valson.

Hervorzuheben wäre hier namentlich das folgende, von Valson als annähernd gültig aufgestellte Gesetz:

.... „le poids d'une solution normale[1]) sonlevé dans un même tube capillaire peut être considéré comme constant."

In anderen Worten: „Quand on passe d'une solution saline normale à une autre, l'accroissement de la hauteur capillaire est proportionnel à la diminution de la densité."

---

[1]) Unter Normallösung ist verstanden die Lösung eines Aequivalents im Liter Wasser.

Einige Jahre später, augenscheinlich ohne Kenntniss dieser Arbeit Valson's, hat auch Quinke[1]) in etwas engerer Fassung jenes Gesetz wie folgt formulirt:

„Aequivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Chlorgehalt) zu derselben Menge Wasser gebracht, geben Salzlösungen von nahezu gleicher Cohäsion oder Oberflächenspannung."

Quinke glaubt, obwohl er eine sehr beträchtliche Anzahl Ausnahmen feststellt, jenes Gesetz noch verallgemeinern zu können. Er ist geneigt, die Ausnahmen aus etwaigen Verunreinigungen der Salzlösungen zu erklären. Dem gegenüber möchte Volkmann[2]) jenen Satz wenigstens auf verwandte Salze beschränkt wissen; doch werden selbst in dieser engen Fassung von Volkmann Ausnahmen festgestellt.

Es schien mir sehr wichtig, eingehender zu prüfen, ob die Aufstellung jenes Satzes, sei es in der allgemeinen oder engeren Fassung, berechtigt war. Hierzu veranlassten mich namentlich die Erfahrungen, welche ich beim Studium der Capillarwirkungen von Lösungen organischer Stoffe gemacht hatte.

Bereits anfangs meiner ersten Abhandlung hob ich hervor, dass in Bezug auf Capillarverhalten zwischen Salzlösungen und Lösungen organischer Flüssigkeiten kein wesentlicher Unterschied bestände, und es daher nicht empfehlenswerth sei, eine Grenze zu ziehen, wie dies von Musculus durch die Eintheilung in active und inactive Körper geschehen ist.

Würde aber obiges, von Valson aufgestellte Gesetz Gültigkeit besitzen, so bestände allerdings ein strenger Unterschied zwischen beiden Arten von Lösungen.

Duclaux, wie auch ich haben durch vielfache, auch specielle Versuche[3]) nachgewiesen, dass, wenn organische Flüssigkeiten im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte in Wasser gelöst werden, die Cohäsion der Lösung nicht gleich ist, sondern meist so ausserordentlich verschieden, dass

[1]) Quinke, Pogg. Ann. 160, 562 (Jahrg. 1877).
[2]) Volkmann, das. [2] 17, 384.
[3]) Siehe Duclaux, Ann. Chim. Phys. [5] 13, 98.

Fehlerquellen hier gar nicht in Betracht kommen. Die von Duclaux und mir berechneten Constanten, welche das Verhältniss der Concentrationen der Lösungen angeben, für welche die Cohäsion gleich oder nahezu gleich gross ist, stehen gewiss in keinem einfachen Verhältniss zu den Aequivalentgewichten der gelösten organischen Stoffe; daher würde in obigem Gesetze von Duclaux für organische Flüssigkeiten sich ein ganz anderes Verhalten ergeben, wie dies für Salzlösungen das entsprechende Gesetz von Valson verlangt.

Da nun die Cohäsionscurven von Salzlösungen und diejenigen von Lösungen organischer Flüssigkeiten (siehe beigefügte Curventafel) durch die allmählichsten Uebergänge mit einander verknüpft sind, so würden wir uns vor die schwierige Frage gestellt sehen: wohin sind die Uebergangsglieder zu stellen? Befolgen dieselben das Gesetz von Duclaux oder dasjenige von Valson? Hierher würden nicht nur sämmtliche Lösungen fester organischer Stoffe gehören, sondern auch wässrige Lösungen vieler Flüssigkeiten (Glycol, Glycerin, Milchsäure etc.), deren Cohäsionscurven viel eher mit den entsprechenden Curven der Lösungen unorganischer Salze, wie mit denen der sogenannten „activen" organischen Flüssigkeiten zu vergleichen sind.

Valson giebt zur Stütze seines Gesetzes eine Tabelle, in welcher die Steighöhen *H*, die specifischen Gewichte *D* und die Produkte *HD* für eine grosse Zahl Normallösungen von Chloriden, Bromiden, Jodiden, Nitraten und Sulfaten verschiedener Metalle gegeben sind. Ich kann nicht umhin, hier wenigstens den Theil der Tabelle wiederzugeben, welcher sich auf die Halogensalze bezieht:

	Chloride			Bromide			Jodide		
	H	*D*	*HD*	*H*	*D*	*HD*	*H*	*D*	*HD*
Lithium	60,8	1,023	62,1	58,6	1,058	61,9	56,8	1,087	61,7
Magnesium	59,7	1,035	61,8	—	—	—	—	—	—
Ammonium	60,9	1,015	61,8	58,7	1,050	61,6	—	—	—
Calcium	59,4	1,042	61,9	57,2	1,077	61,6	55,4	1,106	61,2
Natrium	59,7	1,040	62,1	57,5	1,075	61,8	55,7	1,104	61,5
Mangan	58,5	1,052	61,5	—	—	—	—	—	—
Zink	58,2	1,056	61,5	—	—	—	—	—	—

	Chloride			Bromide			Jodide		
	H	*D*	*HD*	*H*	*D*	*HD*	*H*	*D*	*HD*
Kalium	59,4	1,045	62,0	57,2	1,080	61,8	55,4	1,109	61,5
Strontium	57,9	1,070	61,9	—	—	—	—	—	—
Cadmium	57,2	1,078	61,8	55,0	1,118	61,2	53,2	1,142	60,7
Barium	57,0	1,088	62,0	—	—	—	—	—	—

Die relativen Cohäsionswerthe *HD* schwanken, wie man sieht, allerdings innerhalb enger Grenzen, aber es zeigt sich andererseits, dass vom Chloride zum Bromide und von diesem zum Jodide stets in demselben Sinne eine Abnahme des Werthes bemerklich ist, die doch gewiss nicht von Fehlerquellen herrühren kann.

Bedenkt man, dass die Steighöhe (wie sich aus den Werthen Valson's ergiebt, und wie auch Volkmann mit Recht gefolgert hat) stets bei Salzen mit analoger Constitution abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht[1]), dass aber andererseits in einer solchen Salzgruppe das specifische Gewicht der Normallösung mit wachsendem Moleculargewicht zunimmt, so kann es nicht auffallen, dass bei dem immerhin geringen Unterschiede der Werthe *H*, durch deren Multiplication mit *D* Produkte erhalten werden, deren Zahlenwerthe noch weit weniger von einander unterschieden sind, wie diejenigen von *H*, — ohne dass bei so geringen Differenzen auf Wechselbeziehungen von Steighöhe und specifischem Gewichte geschlossen werden dürfte. Es giebt noch andere physikalische Eigenschaften, welche, durch Zahlenwerthe ausgedrückt, ähnlich den specifischen Gewichten für Normallösungen von Salzen einer Salzgruppe zunehmen mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes; wollte man derartige Werthe mit den Steighöhen multipliciren, so würden sich muthmaasslich den obigen ganz ähnliche Verhältnisse zeigen, auch wenn jene physikalische Eigenschaft nicht die geringste Beziehung zu den Steighöhen, wie überhaupt den Capillaritätsconstanten hätte.

Anstatt die Aequivalentgewichte in einer constanten Menge Wasser zu lösen, habe ich einige Salzlösungen her-

[1]) Dieser Satz bezieht sich auch auf Lösungen gleicher Concentration.

gestellt, welche $^1/_4$ Moleculargewicht in Grammen in 1 Liter Lösung enthielten. Um einen anschaulicheren Vergleich meiner Tabelle mit derjenigen Valson's zu ermöglichen, sah ich in der folgenden Tabelle von einer Reduction der Werthe auf eine Normalröhre ab. Die Werthe beziehen sich auf die von mir benutzte Capillare $r = 0{,}188$ Mm.; h bezeichnet die Steighöhe, s das von mir bestimmte specifische Gewicht, und $h.s$ die relative Cohäsion. Die Temperatur betrug 16°.

	Molecularformel	s	h	$h.s$
Chlornatrium	$NaCl$	1,0117	78,26	79,18
Chlorammonium	NH_4Cl	1,0087	78,62	78,91
Bromammonium	NH_4Br	1,0128	77,81	78,80
Chlorkalium	KCl	1,0114	78,07	78,96
Bromkalium	KBr	1,0206	77,40	78,99
Jodkalium	KJ	1,0301	76,55	78,85
Kaliumchromat	K_2CrO_4	1,0379	76,53	79,44
Kaliumbichromat	$K_2Cr_2O_7$	1,0503	75,55	79,35
Kryst. Ferrocyankalium	$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$	1,0599	75,10	79,60
„ Cuprisulfat	$CuSO_4 + 5H_2O$	1,0403	75,86	78,92
„ Magnesiumsulfat	$MgSO_4 + 7H_2O$	1,0299	76,65	78,94
„ Bariumchlorid	$BaCl_2 + 2H_2O$	1,0449	75,70	79,10
„ Bariumformiat	$(HCO_2)_2Ba + 2H_2O$	1,0533	75,56	79,59
„ Bariumacetat	$(CH_3CO_2)_2Ba + 1H_2O$	1,0629	74,04	78,70

Wie man sieht, liegen sämmtliche Cohäsionswerthe dieser Lösungen innerhalb ebenso enger Grenzen, wie diejenigen Valson's, und ich würde daher berechtigt sein, ein dem Gesetze Valson's analoges Gesetz auf Lösungen zu beziehen, welche in einer constanten Menge Wasser nicht eine gleiche Anzahl von Aequivalenten, sondern in gleichem Volumen eine gleiche Zahl von Molekülen enthielten.

Diese vorläufigen Versuche mussten mich nothwendig zu der Annahme führen, dass in Anbetracht der relativ so geringen Veränderung der Cohäsion einer Salzlösung für wachsende Concentrationen, und der von Volkmann nachgewiesenen Beziehungen der Cohäsionscurven von Lösungen verwandter Salze zu deren Moleculargewichten, es äusserst gewagt erscheinen musste, für mehrere Curven dasjenige Concentrationsverhältniss bestimmen zu wollen, für welches

die Werthe α gleich gross sind. Dass dieses Concentrationsverhältniss dem Verhältniss der Aequivalente ziemlich nahe kommen muss, ohne dass es demselben gleich zu sein braucht, geht, wie schon erwähnt, aus dem Satze Volkmann's hervor, wonach für gleich concentrirte Lösungen von Salzen einer Salzgruppe die Cohäsion abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht.

Ich habe sodann eine grössere Zahl von Lösungen verschiedener Concentration untersucht und veröffentliche die Werthe in folgender Tabelle. Unter I findet sich die Anzahl der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. 15°) gelöst wurden.

Molecularformel	I	s	a^2	α
Chlornatrium, NaCl	10	1,0703	14,307	7,636
	20	1,1331	14,081	7,977
Kryst. Bromnatrium, $NaBr + 4H_2O$	10	1,0578	14,166	7,492
	20	1,1124	13,670	7,608
Ammoniumchlorid, NH_4Cl	10	1,0295	14,807	7,621
	20	1,0562	14,955	7,898
Ammoniumbromid, NH_4Br	10	1,0542	14,240	7,506
	20	1,1052	13,829	7,642
Kaliumchlorid, KCl	10	1,0623	14,241	7,565
	20	1,1205	13,918	7,798
Kaliumbromid, KBr	10	1,0703	14,015	7,501
	20	1,1382	13,414	7,634
Kaliumjodid, KJ	10	1,0737	13,837	7,428
	20	1,1440	13,132	7,517
Kryst. Bariumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$	10	1,0759	13,901	7,479
	20	1,1490	13,273	7,625
Kaliumchromat, K_2CrO_4	10	1,0795	13,921	7,514
	20	1,1530	13,320	7,679
	40	1,2923	12,419	8,025
Kaliumhydroxyd, KOH	5	1,0382	14,495	7,524
	10	1,0731	14,318	7,682
	15	1,1064	14,205	7,859
	20	1,1369	14,102	8,016
Kaliumsulfat, K_2SO_4	10	1,0776	14,036	7,562
Wasserfr. Natriumsulfat, Na_2SO_4	10	1,0798	14,015	7,640
Kryst. Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7H_2O$	10	1,0491	14,194	7,445
	20	1,0942	13,743	7,518
„ Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$	10	1,0579	14,122	7,470
	20	1,1129	13,543	7,537

Molecularformel	I	s	a^2	a
Kryst. Cadmiumsulfat, $CdSO_4 + 4H_2O$	10	1,0790	13,827	7,460
	20	1,1522	13,021	7,501
„ Mangansulfat, $MnSO_4 + 7H_2O$	10	1,0610	14,025	7,440
	20	1,1186	13,498	7,549
„ Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$	10	1,0611	14,030	7,444
	20	1,1178	13,451	7,518
„ Kobaltsulfat, $CoSO_4 + 7H_2O$	10	1,0558	14,100	7,443
	20	1,1073	13,583	7,520
„ Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$	10	1,0656	13,968	7,442
	20	1,1278	13,357	7,533
„ Ammoniumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$	10	1,0501	14,203	7,458
„ Kalium-Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$	10	1,0448	14,243	7,440
„ Kalium-Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$	10	1,0528	14,119	7,432
„ Zink-Kaliumsulfat, $ZnSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$	10	1,0678	14,012	7,481
„ Nickel-Kaliumsulfat, $NiSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$	10	1,0650	13,998	7,454
† „ Natriumformiat, $HCO_2Na + 1H_2O$	10	1,0598	14,297	7,577
„ Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$	10	1,0309	14,525	7,486
„ Calciumformiat, $(HCO_2)_2Ca$	10	1,0664	14,051	7,491
„ Calciumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ca + 1H_2O$	10	1,0505	14,017	7,363
„ Bariumformiat, $(HCO_2)_2Ba + 2H_2O$	10	1,0815	13,912	7,523
„ Bariumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ba + 1H_2O$	10	1,0677	13,846	7,392
„ Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	5	1,0172	14,448	7,348
	10	1,0337	14,137	7,307
„ Citronensäure, $C_6H_8O_7 + H_2O$	10	1,0384	13,827	7,179
	20	1,0749	13,151	7,067
Glycerin, $C_3H_8O_3$	5	1,0103	14,551	7,350
	10	1,0207	14,401	7,349
	20	1,0403	14,034	7,300
Rechts-Weinsäure, $C_4H_6O_6$	5	1,0236	14,448	7,394
	10	1,0467	14,138	7,399
	20	1,0916	13,583	7,413
	30	1,1339	13,151	7,455
	40	1,1724	12,737	7,466
Wasserfr. Traubensäure, $C_4H_6O_6$	5	1,0226	14,447	7,387
	10	1,0455	14,137	7,391
Mannit, $C_6H_{14}O_6$	5	1,0171	14,560	7,404
	10	1,0342	14,393	7,443
†Dextrose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$	10	1,0339	14,393	7,441
	20	1,0660	14,081	7,506

Molecularformel	I	s	a^2	a
Kryst. Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	10	1,0373	14,363	7,450
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	5	1,0194	14,493	7,387
	10	1,0392	14,299	7,430
	20	1,0778	13,876	7,478
Harnstoff, CON_2H_4	10	1,0276	14,544	7,473
	20	1,0533	14,205	7,482

Das † bei der Dextrose bedeutet, dass das Präparat nicht völlig rein war. Ebenso entsprachen die untersuchten organischen Salze theilweise nicht genau dem angegebenen Wassergehalt.

Aus obigen Versuchen ziehe ich als wesentlichstes Ergebniss den Schluss, dass zwischen Lösungen organischer Stoffe und anorganischer Salze kein wirklicher Unterschied besteht, und dass demnach für alle Lösungen mit grösster Wahrscheinlichkeit dieselben Gesetze gelten.

Dass bei dem geringen Wachsen der Cohäsion mit der Concentration es für Salzlösungen nicht gestattet ist, ähnliche Schlüsse zu ziehen, wie Duclaux für Lösungen organischer Flüssigkeiten ziehen durfte, ergiebt sich auch aus obiger Tabelle; es zeigen beispielsweise trotz sehr abweichenden Moleculargewichts fast sämmtliche untersuchten Sulfate und Zuckerarten bei gleicher Concentration der Lösung nahezu gleiche Cohäsion. Wenn ich daher auch nicht den directen Beweis zu liefern im Stande bin, dass das Gesetz von Valson unmöglich gelten kann, so halte ich doch die Aufstellung eines solchen Gesetzes gegenwärtig für durchaus unberechtigt.

Wie die beigefügte Tafel II einiger Cohäsionscurven lehrt, ist keine Lücke auszufüllen zwischen Lösungen organischer Flüssigkeiten und anorganischer Salze. Es giebt Lösungen fester organischer Stoffe, deren Cohäsion grösser ist, wie die des Wassers, und solche, deren Cohäsion unterhalb der des Wassers liegt. Namentlich charakteristisch und interessant ist aber das Verhalten von Lösungen der Rechts-Weinsäure und wasserfreien Traubensäure. Besonders die Rechts-Weinsäure vermittelt den Uebergang zwischen obigen beiden Körperklassen, denn die Cohäsion ihrer Lösung ist in allen Concentrationen nahezu constant und gleich der-

jenigen des Wassers. Dieselbe kann daher dargestellt werden durch eine (nahezu) gerade Linie, welche mit der X-Achse zusammenfällt. Für Lösungen der Weinsäure gilt demnach sehr annähernd der Satz:

Die Steighöhe ist umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte.

Schon das Verhalten der Weinsäurelösung macht es wahrscheinlich, dass nur die Cohäsionscurven derjenigen Lösungen geradlinig sind, deren Cohäsion in allen Concentrationen gleich derjenigen des Wassers ist. Obwohl es nicht zu leugnen ist, dass die Cohäsionscurven der Salzlösungen für die untersuchten Concentrationen geraden Linien sehr nahe kommen, so halte ich es dennoch nicht für zweckmässig, von einem „der Concentration nahezu proportionalen Wachsen der Cohäsion“ zu reden. Es besteht, wie mir scheint, der einzige Unterschied der Cohäsionscurven von Salzlösungen und fester organischer Stoffe von denen der Lösungen und Mischungen der meisten organischen Flüssigkeiten darin, dass erstere Curven anfangs weniger gekrümmt sind, als die letzteren. Der Grund der geringeren Krümmung dürfte leicht zu erklären sein.

Weiter oben (siehe S. 191) zeigte sich, dass für Lösungen organischer Flüssigkeiten die Curve der Cohäsion um so steiler war, je geringer die Löslichkeit und je grösser (im negativen Sinne) die Cohäsion des gelösten Stoffes sich erwies. Diese Cohäsion wurde veranschaulicht durch die Ordinate, welche dem Werthe $x = \infty$ entsprach.

Ganz analoge Verhältnisse gelten für die Lösungen fester organischer Stoffe und Salze. Nur ist hier die Cohäsion dieser Stoffe, also der Abstand des Curvenpunktes für die unendliche Abscisse von der X-Achse meist weitaus grösser, als für organische Flüssigkeiten. Obwohl dieses schon nahe gelegt wird durch die Verschiedenheit des Aggregatzustandes, so verweise ich ausserdem auf die von Volkmann berechneten ungefähren Cohäsionen verschiedener Salze.[1]) Wenn auch diesen Werthen muthmaasslich keine

[1]) Volkmann, Pogg. Ann. [2] 17, 387.

grosse Genauigkeit zukommt, so geht aus ihnen doch mit Sicherheit hervor, dass die Cohäsion der meisten Salze von derjenigen des Wassers weit mehr unterschieden ist, wie diejenige der organischen Flüssigkeiten. Dass wir auch hier berechtigt sind, eine Abhängigkeit des Curvenverlaufs von der Lage des Punktes anzunehmen, welcher der Cohäsion des Salzes an sich entspricht, wird, abgesehen von den herrschenden Theorien über den Lösungsvorgang, schon dadurch wahrscheinlich, dass

1) wie für Salzlösungen, auch für Salze einer Salzgruppe an sich die Cohäsion (meist) abnimmt mit wachsendem Moleculargewicht;

2) die Krümmung der Cohäsionscurven anfangs um so grösser ist, je geringer die Cohäsion des gelösten Salzes ist.

Beides sind Folgerungen, welche ich aus der Arbeit Volkmann's gezogen habe. Man sehe die berechneten Cohäsionen der Salze S. 387 und die beigefügte Curventafel S. 560.

In Anbetracht der grossen Cohäsionswerthe von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlorcalcium ist es nicht zu verwundern, dass die von Volkmann bestimmten Curvenstücke der Lösungen einer geraden Linie nahezu gleichkommen, denn diese Curven verlaufen asymptotisch nach derjenigen Geraden, welche im (ungefähren) Abstande 15, bez. 30, bez. 28 parallel zur X-Achse gezogen ist. Nimmt man dagegen die Curven von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid (siehe Volkmann's Curventafel), so ist eine relativ stärkere Krümmung nicht zu verkennen; diese wird erklärlich, wenn man die von Volkmann berechneten niedrigen Cohäsionswerthe beider Salze, 8 und 13, in Betracht zieht.[1])

Es liegt also auch nach dieser Richtung hin kein Grund vor, eine Grenze zu ziehen zwischen Lösungen organischer Flüssigkeiten und anorganischer Salze.

Wie die Tabellen S. 206—208 zeigen, habe ich fast

[1]) Betreffs der Curve des Chlorkaliums siehe auch Quincke, Pogg. Ann. 160, 562.

immer das krystallisirte Salz in Lösung gebracht. Nach den Erfahrungen, welche in Bezug auf die Dampfspannung von Lösungen und deren Gefrierpunkt gemacht worden sind — beides Eigenschaften, welche ebensosehr Functionen der Cohäsion sind, wie die capillaren Steighöhen — musste ich annehmen, dass das Krystallwasser die Capillaritätsconstanten beeinflusst. Es zeigte sich auffallenderweise, dass dies wenigstens in den meisten Fällen wohl nicht der Fall ist, sondern dass meist nur das wasserfreie Molekül in Betracht zu ziehen ist.

Es liegen beispielsweise die specifischen Cohäsionswerthe a^2 von Lösungen der krystallwasserfreien Natrium- und Kaliumsalze bei gleichen Concentrationen beträchtlich höher, wie die entsprechenden Salze der schweren Metalle Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd etc. Vergleicht man aber in der Tabelle jene Constanten für 10proc. Lösung von Kalium- und wasserfreiem Natriumsulfat mit denjenigen gleich concentrirter Lösungen der krystallisirten Sulfate jener schweren Metalle, so sieht man, dass obige Regel sich nicht erfüllt, ja sogar umgekehrte Verhältnisse gelten. Ebenso würde bei dem unverkennbaren Einfluss, den die Grösse des Moleculargewichts auf die Steighöhe bez. spec. Cohäsion ausübt, unzweifelhaft bei jenen Sulfaten der Schwermetalle, und namentlich auch den Alaunen, der Werth der spec. Cohäsion weit niedriger gefunden worden sein, wenn das krystallwasserhaltige Molekül wirksam wäre. Auch würde es anders kaum zu erklären sein, dass der Lösung des krystallisirten Natriumacetats eine höhere Steighöhe zukommt, wie derjenigen des Natriumformiats, während für die anderen Formiate und Acetate das Acetat naturgemäss wegen seines grösseren Moleküls die niedrigere Steighöhe besitzt. Ebenso würde wohl hier zu erwähnen sein, dass die Steighöhe einer krystallwasserhaltigen Traubensäurelösung etwas höher liegt wie diejenige einer gleich concentrirten Rechts-Weinsäurelösung.

Die Constante a^2 einer 10proc. Kaliumsulfatlösung ist allerdings von Volkmann und mir ein wenig höher liegend gefunden worden, wie die einer gleichen concentrirten Lösung

entwässerten Natriumsulfats. Sollten diese Werthe nicht von Fehlerquellen beeinflusst sein, so würde hier vielleicht das Krystallwasser eine Rolle spielen. Das Verhalten einer Natriumsulfatlösung bei 33° müsste hierüber Aufklärung geben.

Die Gültigkeit des von Volkmann ausgesprochenen Satzes, dass in einer Gruppe von Salzen mit analoger chemischer Constitution die Cohäsion der Lösung um so grösser ist, je geringer das Moleculargewicht, ergiebt sich, wie schon hervorgehoben, auch aus den von mir erhaltenen Werthen. Ein ganz gleicher Satz gilt, wie Volkmann schon ausgesprochen, auch für die specifische Cohäsion. Um die Abhängigkeit dieser Constanten von der Concentration festzustellen, habe ich für viele der in obiger Tabelle genannten Salze die Steighöhe in einer grösseren Zahl von Concentrationen genommen. Es mag genügen, wenn ich nur für einige wenige Salzlösungen die auf ein Normalrohr reducirte Steighöhe veröffentliche.

I	Chlorammonium a^2	Chlornatrium a^2	Chlorkalium a^2	Bromkalium a^2	Jodkalium a^2
2,5	—	14,617	14,617	14,577	14,485
5	14,767	14,525	14,522	14,393	14,289
10	14,807	14,307	14,241	14,015	13,837
15	14,852	14,185	14,053	13,752	13,528
20	14,955	14,081	13,918	13,414	13,132

	Kryst. Magnesiumsulfat a^2	Kryst. Zinksulfat a^2	Kryst. Cadmiumsulfat a^2	Kryst. Nickelsulfat a^2	Kryst. Mangansulfat a^2
2,5	14,598	14,579	14,559	14,577	14,525
5	14,485	14,389	14,299	14,389	14,393
10	14,194	14,122	13,827	14,030	14,025
15	14,019	13,823	13,455	13,822	13,742
20	13,743	13,543	13,021	13,451	13,498

Es gelten somit für die Lösungen der Salze in Bezug auf die specifische Cohäsion Gesetze, welche den in meiner ersten Abhandlung für die Lösungen organischer Flüssigkeiten aufgestellten genau entsprechen.[1]) Die Curven der

[1]) Siehe Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2303 u. 2308.

specifischen Cohäsion haben dieselbe Gestalt, wie die entsprechenden Curven der Lösungen organischer Flüssigkeiten (siehe auch Volkmann's Curventafel). Dividirt man die Werthe a^2 durch das Moleculargewicht der gelösten Stoffe, so erhält man Werthe, deren bei gleicher Concentration genommene Differenzen nahezu constant sind. Es würde daher auch der auf die Lösungen vieler Flüssigkeiten in meiner ersten Abhandlung bezogene Satz (a. a. O. S. 2308) auf die Lösungen (verwandter) Salze Anwendung finden. Auch ein dem Duclaux'schen Gesetze entsprechender Satz gilt mit grosser Wahrscheinlichkeit, allerdings nur angenähert, für die specifische Cohäsion der Salzlösungen, angenäherter aber auch hier für die wirkliche Cohäsion.

Untersuchungen von Salzlösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser sind meines Wissens bisher nur von Quincke ausgeführt worden. Derselbe[1]) hat Lösungen von Chlorlithium und Chlorcalcium in Alkohol untersucht, und fand, dass für diese Lösungen dieselben Gesetze gelten, wie für die betreffenden Lösungen in Wasser. Ueber Untersuchungen von Salzlösungen in verdünnten Alkoholen ist mir nichts bekannt. Ich habe daher eine Anzahl Lösungen von Salzen und festen organischen Stoffen, welche in verdünntem Methyl- und Aethylalkohol verschiedener Concentration gelöst wurden, in Bezug auf ihre Capillaritätsconstanten untersucht.

Es zeigte sich bei diesen Lösungen theilweise ein Verhalten, welches demjenigen wässriger Lösungen gerade entgegengesetzt war.

So erhöht bekanntlich Chlorammonium bei der Lösung in Wasser dessen Capillaritätsconstante a^2. Löst man dagegen Salmiak in nicht zu verdünntem Weingeist, so findet eine Erniedrigung jener Capillaritätsconstante des Lösungsmittels statt. Der Salmiak verhält sich daher gerade entgegengesetzt jenen — namentlich aromatischen — Stoffen, von welchen S. 182 die Rede war. Es musste demnach

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 160, 566.

auch für Salmiaklösungen eine Concentration des Weingeistes geben, deren specifische Cohäsion durch Auflösen von Chlorammonium weder erhöht noch erniedrigt wurde. Diese Concentration beträgt für wässrigen Aethylalkohol nahezu $^1/_2$ Volumprocent, für wässrigen Methylalkohol etwa 1 Volumproc. Mehr als 20 % Chlorammonium brachten bei ihrer Auflösung nicht die geringste Veränderung der Steighöhe hervor.

In folgender Tabelle gebe ich die Capillaritätsconstanten a^2 und α für mehrere Lösungen in 10 volumproc. Aethylalkohol. In Col. I findet sich die Anzahl der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. 16°) enthalten waren. Zimmertemperatur 16°.

	I	s	a^2	α
Lösungsmitt.: Aethylalkohol 10 Volproc.		0,9859	10,436	5,144
Ammoniumchlorid	5	1,0027	10,143	5,085
	10	1,0174	9,825	4,997
Natriumchlorid	5	1,0232	9,768	4,997
	10	1,0567	9,071	4,792
Kaliumchlorid	5	1,0185	9,769	4,975
	10	1,0485	9,334	4,893
Kaliumbromid	5	1,0220	9,926	5,072
	10	1,0566	9,492	5,015
Kaliumjodid	5	1,0241	9,938	5,089
	10	1,0600	9,503	5,036
Kryst. Magnesiumsulfat	5	1,0118	9,988	5,050
	10	1,0354	9,609	4,974
„ Zinksulfat	5	1,0155	9,983	5,068
	10	1,0435	9,609	5,013
„ Cadmiumsulfat	5	1,0266	9,879	5,071
	10	1,0647	9,376	4,991
„ Citronensäure	5	1,0065	10,220	5,143
	10	1,0260	10,045	5,152
	20	1,0636	9,691	5,154
Glycerin	10	1,0093	10,235	5,166
	20	1,0314	10,065	5,191

Werden aus den erhaltenen Werthen die Curven der specifischen und wirklichen Cohäsion construirt, so ergeben sich die folgenden Gesetzmässigkeiten:

1) Die Curven der specifischen Cohäsion sämmtlicher untersuchten Stoffe liegen unterhalb der X-Achse, d. h. die specifische Cohäsion der untersuchten Lösungen ist

stets kleiner, wie die des Lösungsmittels, und nimmt mit wachsender Concentration ab.

2) Die Curven der wirklichen Cohäsion liegen:

a. für sämmtliche untersuchten Salzlösungen gleichfalls unterhalb der X-Achse, d. h. die wirkliche Cohäsion der Salzlösung ist geringer wie die des Lösungsmittels, und nimmt mit wachsender Concentration ab;

b. für eine Lösung von Citronensäure innerhalb der X-Achse; die Cohäsionscurve der Citronensäurelösung wird annähernd durch eine gerade Linie dargestellt;

c. für Lösungen von Glycerin ein wenig oberhalb der X-Achse.

Zu interessanten Ergebnissen führt ein Vergleich dieser Curven mit denjenigen, welche den genannten Körpern in wässriger Lösung entsprechen.

Die specifische Cohäsion liegt beide Male (mit Ausnahme der wässrigen Salmiaklösungen) unterhalb derjenigen des Lösungsmittels.

Während aber in wässriger Lösung für eine Salzgruppe von analoger chemischer Constitution bei gleichen Concentrationen eine Abnahme der specifischen Cohäsion mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes erfolgt, wird in 10proc. Aethylalkohol meist eine Zunahme bemerklich.

Dies ist der Fall beim Uebergang von Chlornatrium zum Chlorkalium, wie auch ferner vom Chlorkalium zum Bromkalium, zum Jodkalium, nicht aber, wie man sieht, in der Gruppe der Sulfate von Magnesium, Zink und Cadmium.

Die Constanten a^2 sind hier beim Magnesium- und Zinksulfat vollständig gleich, und grösser wie in den entsprechenden Concentrationen beim Cadmiumsulfat.

Ich folgere aus diesen Thatsachen, eingedenk des Verhaltens jener Salze in wässriger Lösung, dass es für zwei verwandte Salze stets eine Concentration des Weingeistes giebt, in welcher die Constanten a^2 der Salzlösungen für dasselbe x gleich gross sind, für welche demnach die Curven der specifischen Cohäsion beider Lösungen zusammenfallen. Für die Halogensalze des Kaliums und für Natriumchlorid

liegt diese Concentration zwischen 0 und 10%, dagegen für Magnesium- und Zinksulfat genau bei 10%.

Würde ich die Sulfate des Magnesiums, Zinks und Cadmiums in concentrirterem Weingeist lösen, so würde sich ganz analog den übrigen Salzen zeigen, dass die specifische Cohäsion der Lösung mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes zunimmt. Versuche, die mit verschiedenen Salzlösungen in concentrirterem wässrigen Methyl- und Aethylalkohol gemacht werden, berechtigen mich zu der Aufstellung jener Behauptung.

Bezüglich der Curven der wirklichen Cohäsion gelten ganz ähnliche Erwägungen.

Hervorzuheben ist die Thatsache, dass die Cohäsion der Salzlösungen in 10proc. Weingeist geringer ist, als die des Weingeistes, und zwar findet hier stets bei gleicher Concentration für Lösungen von Salzen analoger Constitution mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes eine Erhöhung der Cohäsion statt, während in wässrigen Lösungen bekanntlich eine Erniedrigung erfolgt. Während ebenso in wässeriger Lösung durch Citronensäure und Glycerin eine Erniedrigung der Cohäsion eintritt, ist dies nicht der Fall beim Lösen dieser Körper in 10proc. Alkohol. Für Citronensäurelösungen gilt hier dasjenige, was für Weinsäure und Traubensäure in wässriger Lösung gesagt wurde.

Aus der Thatsache, dass die Cohäsionscurven der untersuchten Salzlösungen in 10proc. Alkohol unterhalb, in Wasser gelöst oberhalb der X-Achse liegen, folgte mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass es für jedes Salz eine Concentration des Weingeistes geben musste, deren wirkliche Cohäsion nicht beeinflusst wurde durch Auflösen von Salz. Ein Gleiches gilt für Glycerin und vielleicht für die meisten organischen Stoffe.

Da ferner für Lösungen von Salzen einer Gruppe (bei gleicher Concentration) mit wachsendem Moleculargewicht des Salzes eine Erniedrigung oder Erhöhung der Cohäsion erfolgt, je nachdem die Salze in Wasser oder 10proc. Alkohol gelöst wurden, so war von vornherein anzunehmen, dass obiger Concentrationspunkt des Weingeistes für Lösungen

von Salzen einer Gruppe derselbe oder nahezu derselbe war, dass die Cohäsionscurve von Salzlösungen einer Gruppe nahezu bei demselben Concentrationspunkte des Lösungsmittels mit der X-Achse zusammenfiele.

Diese Voraussetzung zeigte sich angenähert erfüllt.

In folgender Tabelle gebe ich für verschiedene Salzgruppen den Concentrationspunkt des Weingeistes an, für welchen die Cohäsion der Lösung nahezu constant ist. Unter I findet sich die Anzahl der Gramme Substanz, welche in 100 Ccm. der Lösung (Temp. 16°) enthalten waren.

	I	s	a^2	a
Lösungsmitt.: Weingeist v. 1,15 Volproc.		0,9975	13,827	6,897
Chlornatrium	5	1,0347	13,406	6,935
	10	1,0684	12,934	6,909
	20	1,1320	12,137	6,870
Chlorkalium	10	1,0606	13,047	6,919
	20	1,1167	12,333	6,885
Bromkalium	10	1,0694	12,944	6,921
	20	1,1386	12,201	6,946
Jodkalium	10	1,0717	12,887	6,906
	20	1,1480	12,070	6,928
Lösungsmitt.: Weingeist v. 1,8 Volproc.		0,9964	13,357	6,655
Wasserfr. Chlorcalcium	10	1,0782	12,389	6,679
	20	1,1517	11,571	6,664
„ Chlorstrontium	10	1,0784	12,359	6,664
	20	1,1536	11,440	6,599
„ Chlorbarium	10	1,0857	12,248	6,649
	20	1,1695	11,289	6,602
† Lösungsmitt.: Weingeist v. 5,3 Volproc.		0,9916	11,750	5,826
Kryst. Magnesiumsulfat	5	1,0170	11,327	5,759
	10	1,0410	11,030	5,740
„ Zinksulfat	5	1,0270	11,289	5,797
	10	1,0598	10,923	5,787
„ Cadmiumsulfat	5	1,0324	11,233	5,798
	10	1,0707	10,688	5,723

Für die letztere, mit † bezeichnete Gruppe der Sulfate dürfte der Procentgehalt des Lösungsmittels um $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ % zu hoch angegeben sein.

Aus der Tabelle ziehe ich die Folgerungen:

1) Es giebt für Salze (und andere Stoffe) eine Concentration von wässrigem Alkohol, in welcher

die Cohäsion der Salzlösung stets constant und gleich derjenigen des Weingeistes ist, oder in welcher die Steighöhe der Lösung stets umgekehrt proportional ist dem specifischen Gewichte derselben.

2) Für Salze einer Gruppe ist diese Concentration gleich oder nahezu gleich.

Muthmaasslich gilt ein dem Satze 2 analoger Satz auch für organische Körper einer Reihe, obwohl hierauf bezügliche Versuche nicht gemacht worden sind.

Der Umstand, dass sich die Cohäsionscurven bei Veränderung der Concentration des Lösungsmittels mehr und mehr der X-Achse nähern oder von dieser entfernen, mit anderen Worten, dass das Gesetz einer umgekehrten Proportionalität von Steighöhe und specifischem Gewichte mehr oder weniger angenähert, in einer bestimmten Concentration aber genau gilt, scheint mir sehr lehrreich zu sein.

Es giebt so viele Gesetze, namentlich solche, welche sich auf Lösungen beziehen, die nur angenähert gelten und bei denen man sich nicht erklären kann, weshalb keine genaue Gültigkeit stattfindet. Vielleicht dürfte häufig der Grund hiervon in analogen Beziehungen zu suchen sein, wie den obigen, und es wäre möglich, dass viele Gesetze, die für Lösungen in Wasser nur annähernd gelten, bei einer bestimmten Variation des Lösungsmittels genaue Gültigkeit zeigen.

Ich beabsichtige, hiermit meine Capillaritätsuntersuchungen vorläufig zu schliessen, obwohl es wünschenswerth wäre, auch den Einfluss der Temperatur auf das Capillarverhalten der Lösungen zu untersuchen, und namentlich die Constanten bei den Siedepunkten derselben festzustellen; doch habe ich vorläufig von derartigen Untersuchungen abgesehen, da dieselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein dürften.

Bonn, Laboratorium des Hrn. Prof. Freytag.

Ueber die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen;

von

Wilh. Ostwald.

Von berufener Seite bin ich aufmerksam gemacht worden, dass die von Kohlrausch ausgebildete Methode, elektrische Widerstände mit Hülfe von Wechselströmen zu bestimmen, bei organischen Verbindungen, auf welche ich sie angewendet habe, möglicher Weise fehlerhafte Resultate geben könnte. Eine Voraussetzung der Methode ist nämlich, dass die während eines Stromstosses ausgeschiedenen Jonen beim nächsten, in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Stromstosse wiederum vollständig gebunden werden, da sonst ein Rückstand von Polarisation bleibt und der Widerstand zu gross gefunden wird. Essigsäure aber zerfällt bei der Elektrolyse in Aethan und Kohlensäure einerseits, Wasserstoff andererseits, und aus diesen Stoffen kann sich Essigsäure nicht wieder bilden.

Nun lässt sich freilich darauf hinweisen, dass die Elektrolyse der Essigsäure principiell keinen Unterschied gegen die anorganischer Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salpetersäure, zeigt. Die Jonen sind in einem Falle CH_3COO und H, im anderen Falle NO_3 und H oder SO_4 und 2 H. Ob nun $2\,CH_3COO$ secundär in C_2H_6 und $2\,CO_2$ übergeht, oder $4\,NO_3$ mit dem Lösungswasser $4\,NO_3H$ und O_2 bildet, macht keinen wesentlichen Unterschied; hat ein secundärer Vorgang überhaupt stattgefunden, so kann die entsprechende Reaction durch den entgegengesetzten Strom nicht mehr rückgängig gemacht werden, und die Polarisation bringt den erwähnten Fehler im einen wie im anderen Falle hervor. Nachdem Tollinger[1]) bereits nach einer einwurfsfreien Methode die Zulässigkeit des Verfahrens von Kohlrausch für anorganische Verbindungen nachgewiesen hat, ist die Ausdehnung

[1]) Wied. Ann. 1, 510 (1877).

dieses Ergebnisses auf organische Verbindungen wohl ausser Zweifel, da bei einigen hundert Stromwechseln in der Secunde die secundären Reactionen überhaupt nicht stattfinden.

Da indessen möglicher Weise die vorstehenden Verallgemeinerungen doch aus irgend einem Grunde unzulänglich sein können, habe ich mich um ihre experimentelle Bestätigung bemüht. Allerdings kommt bei der Anwendung der Methode auf organische Säuren demjenigen, der sie selbst handhabt, ein Zweifel in Bezug auf ihre Zuverlässigkeit nicht so leicht, da die Schärfe und Beständigkeit der Einstellungen die Möglichkeit secundärer Erscheinungen von veränderlicher Beschaffenheit, wie einen Rückstand an Polarisation, völlig ausschliesst. Doch ist bei einem derartigen Bedenken auch ein objectiver Nachweis wünschenswerth, dass in der That der fragliche Fehler nicht vorhanden ist.

Man kann sich nun leicht überzeugen, dass wenn man die Intensität und Dauer der im Inductorium entstehenden Wechselströme in beliebigen Grenzen verändert, die Einstellung des Gleitcontactes der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination völlig dieselbe bleibt. Ich führe beispielshalber Messungen an normaler Essigsäure (60 Grm. im Liter) an. Zu den Versuchen diente theils ein ganz kleines Inductorium, wie solche zu medicinischen Zwecken verwendet werden, welches successive durch ein Daniell- bis zu sechs Bunsenelementen betrieben wurde, andererseits ein „Funkengeber" mit 1 Cm. Funkenlänge unter gleichen Aenderungen des inducirenden Stromes. Durch passende Verstellung der Contactfeder am Unterbrecher wurde dafür gesorgt, dass die Zahl der Stromwechsel etwa zwischen 30 und 600 in der Secunde variirte. Die nachstehende Zusammenstellung erweist die vollkommene Gleichheit der unter so verschiedenen Bedingungen erhaltenen Einstellungen des Gleitcontactes.

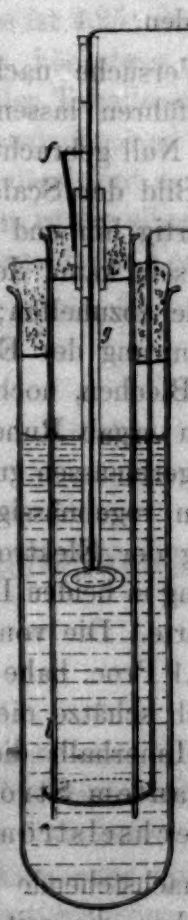
Kleiner Inductionsapparat.

1 Daniell,	schneller Stromwechsel	728,2
6 „	„ „	728,5
6 Bunsen,	„ „	728,4
6 „	langsamer Stromwechsel	728,4

Grosser Inductionsapparat.

1	Daniell, schneller Stromwechsel	728,4
6	„ „	728,2
6	Bunsen, „ „	728,6
6	„ langsamer Stromwechsel	728,5

Bei dem Versuche, eine weitere Controle meiner Zahlen nach einer anderen Methode zu gewinnen, stiess ich auf erhebliche Schwierigkeiten, welche mir die Vorzüge der Methode von Kohlrausch in eindringlichster Weise klar machten. Einigermaassen zuverlässige Werthe, die aber an Genauigkeit weit hinter den mit Wechselströmen gewonnenen zurückstehen, erhielt ich nach der alten Methode von Horsford in der von Tollinger[1]) angewandten Form, die ich noch ein wenig modificirte. In die beiden Stromkreise eines Differentialgalvanometers wurde je ein Zersetzungsgefäss und dazu einerseits ein Ballast von Neusilberdraht, andererseits ein Widerstandskasten von 4000 Einheiten gebracht; nachdem mit Hülfe des letzteren die Einstellung des Galvanometers auf Null zurückgeführt war, wurde eine Elektrode um ein genau gemessenes Stück verschoben und das Gleichgewicht wieder hergestellt. Der Unterschied der Rheostatenablesungen gab den Widerstand der Flüssigkeitssäule zwischen beiden Einstellungen der Elektrode.



Den Widerstandsgefässen gab ich die beistehend gezeichnete Form. In ein Probirglas wird eine zweite, unten offene Röhre *b* gesteckt, welche etwas über dem unteren

[1]) Wied. Ann. 1, 510 (1877).

Ende aussen eine ringförmige Elektrode von Platindraht, e_1, trägt. Die andere Elektrode ist spiralförmig und befindet sich am unteren Ende der schmalen Glasröhre g, welche sich durch eine Führung in der Achse der Röhre b bewegt. Zum Zwecke genauer Einstellung trägt g in je ein Centimeter Entfernung eingeätzte Theilstriche, in welche die Schneide einer an der Führung befestigten Feder f beim Bewegen der Elektrode eingreift; dadurch kann mit grosser Sicherheit der Elektrode stets genau dieselbe Stellung gegeben werden.

Die Versuche nach dieser Methode haben sich nicht genau ausführen lassen. Hat man das Differentialgalvanometer auf Null gebracht, so bleibt es dort nicht stehen, sondern das Bild der Scala schwankt beständig bald langsam, bald ruckartig hin und her, so dass die Einstellung nur eine ungefähre sein kann. Ich habe kein Mittel gefunden, diesem Uebelstande abzuhelfen; weder Aenderung der Stromstärke, noch Platinirung der Elektroden, weder Vergrösserung derselben zu Blechen, noch Verkleinerung auf nur 3 Mm. lange Drahtenden ergab Ruhe. Ich habe schliesslich dadurch zu einem einigermaassen guten Mittelwerth zu gelangen gesucht, dass ich in regelmässigen Intervallen von 3 Minuten nach Verstellung der Elektroden die Ablesungen machte, und die Beobachtung in beiden Lagen wiederholt, gewöhnlich je zehnmal ausführte. Die von Tollinger[1]) angegebene Genauigkeit von 0,1 Proc. habe ich auch nicht annähernd erreichen können; ich schätze die möglichen Fehler bis auf etwa ein Procent. Innerhalb dieser Grenzen stimmen aber die mit constantem Strom gefundenen Zahlen mit den durch Wechselströme erhaltenen überein.

Die nachstehende Tabelle enthält die Zahlenbelege; unter I stehen die mit Wechselströmen erhaltenen Widerstände in Siemenseinheiten, unter II die mit constantem Strome gemessenen Widerstände, unter III das Verhältniss der beiden.

---

[1]) A. a. O. S. 516.

	I	II	III
Schwefelsäure, zehntel-normal	23,67	101	4,27
Phosphorsäure, normal	25,27	107	4,24
Oxalsäure, normal	9,331	39,6	4,25
Weinsäure, normal	76,86	324	4,22
Citronensäure, normal	105,5	445	4,22
Milchsäure, normal	166,7	715	4,28
Ameisensäure, normal	103,5	442	4,27
Essigsäure, normal	372,1	1592	4,27
Malonsäure, normal	57,48	244	4,25

Der Mittelwerth des Verhältnisses ist 4,25; die einzelnen Werthe weichen von demselben um höchstens 0,03, also weniger als ein Procent, ab. Da in der Tabelle sich sowohl anorganische, wie organische Säuren vorfinden, und für erstere schon früher durch Tollinger die Zulässigkeit der Wechselstrommethode erwiesen worden ist, so ist die allgemeine Anwendbarkeit der letzteren auch für organische Verbindungen ausser Zweifel.

Riga, Februar 1885.

Ueber die Basicität der Unterschwefelsäure;

von

H. Trey.

Vor nunmehr sechs Jahren wurde von Kolbe[1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Unterschwefelsäure eine einbasische Säure sei, da die von ihm veranlassten Versuche, ein saures Salz der Unterschwefelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Aethersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, ein negatives Resultat ergaben. Von Prof. Dr. W. Ostwald[2]) ist nun zuerst auf einen Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren auf-

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 485.
[2]) Das. [2] **23**, 209.

merksam gemacht worden, der darin besteht, dass bei letzteren die lösende Kraft, welche sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Hinzufügung ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einfluss war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten, und es erschien daher möglich, die Frage nach der Basicität der Unterschwefelsäure auf diesem Wege einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Auf den Vorschlag von Prof. W. Ostwald unternahm ich nun diese Untersuchung und bediente mich bei derselben der von ihm begründeten Methode der Katalyse des Methylacetats.[1]) In Folgendem ist zunächst die Ausführung des Verfahrens beschrieben.

Es wurden Versuchsflüssigkeiten hergestellt, die ein Gramm-Aequivalent Säure in 2 resp. 4 Litern enthielten und ebensolche, zu denen ein Gramm-Aequivalent des entsprechenden Salzes hinzugefügt wurde. Diese Verhältnisse mussten deshalb gewählt werden, weil es sich ergab, dass die Löslichkeit der unterschwefelsauren Salze durch die Gegenwart von Unterschwefelsäure bedeutend vermindert wird, und zwar beim Kalisalz mehr als beim Natronsalz. Von diesen Lösungen wurden 10 Ccm. in ein Fläschchen gegeben, auf die Temperatur des Thermostaten (25°) gebracht und dann 1 Ccm. Methylacetat hinzugesetzt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit wurde dann in Intervallen von 10 Minuten 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit verdünntem Barytwasser (circa $^1/_{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme x der freien Säure ein Maass für den Zerfall des Methylacetats giebt. Nach Verlauf einer passenden Zeit wird schliesslich der Endwerth b bestimmt.

Die nun folgenden Tabellen, von denen je zwei parallelen Versuchen entsprechen, enthalten 1) die Zeit t, 2) die experimentell gefundenen Werthe x, auf $^1/_{20}$ normalen Barytwassers reducirt, 3) die Grösse $\log b - \log (b - x)$, 4) den vorigen Werth, dividirt durch t. Die Berechnung ist mit

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 449.

Zuhülfenahme der von Prof. W. Ostwald veröffentlichten Tabelle[1]) über den Werth $\log b - \log (b - x)$ ausgeführt.

Tab. Ia. Chlorwasserstoffsäure (2 L.).

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
240	1013	3442	14,34
250	1044	3605	14,42
260	1076	3781	14,54
270	1097	3901	14,45
280	1125	4065	14,52
290	1145	4186	14,44
300	1168	4330	14,43
	1852		
∞	1851		14,45
	1849		

Tab. Ib.

240	1007	3488	14,53
250	1032	3623	14,49
260	1061	3786	14,56
270	1087	3936	14,58
280	1111	4079	14,57
290	1134	4203	14,49
300	1154	4350	14,50
	1823		
∞	1824		14,53
	1824		

Const. 14,45
„ 14,53 } Mittel 14,49

Tab. IIa. Chlorwasserstoffsäure (2 L.) und Chlornatrium.

240	1053	3773	15,72
250	1086	3966	15,86
260	1113	4130	15,88
270	1136	4273	15,83
280	1160	4431	15,83
290	1182	4579	15,79
300	1205	4741	15,80
	1812		
∞	1814		15,82
	1815		

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 406.

Tab. IIb.

t	x	$\log b - \log(b-x)$	Const.
240	1061	3809	15,87
250	1089	3972	15,89
260	1119	4155	15,98
270	1137	4269	15,81
280	1165	4451	15,90
290	1186	4593	15,84
300	1201	4770	15,90
	1819		
∞	1814 [1817]		15,88

Const. 15,82 } Mittel 15,85
„ 15,88 }

Tab. IIIa. Chlorwasserstoffsäure (4 L.)

480	996	3366	7,01
490	1013	3454	7,05
500	1027	3526	7,05
510	1041	3591	7,04
520	1054	3671	7,06
530	1066	3738	7,05
540	1086	3851	7,13
	1844		
∞	1849 [1847]		7,06

Tab. IIIb.

480	995	3377	7,02
490	1008	3444	7,03
500	1023	3523	7,05
510	1038	3593	7,05
520	1048	3658	7,03
530	—	—	—
540	1083	3854	7,14
	1840		
∞	1842 [1841]		7,05

Const. 7,06 } Mittel 7,06
„ 7,05 }

Tab. IVa. Chlorwasserstoffsäure (4 L.) und Chlorkalium.

480	1014	3473	7,24
490	1034	3578	7,30
500	1049	3660	7,32
510	1065	3749	7,35

t	x		$\log b - (\log b - x)$	Const.
520	1079		3825	7,36
530	1091		3896	7,35
540	1101		3955	7,32
	1838			
∞	1845	1842		7,32

Tab. IVb.

480	1019		3490	7,27
490	1035		3575	7,30
500	1050		3656	7,31
510	1062		3722	7,30
520	1077		3796	7,30
530	1090		3881	7,32
540	1103		3956	7,33
	1846			
∞	1843	1845		7,30

Const. 7,32 } Mittel 7,31
„ 7,30 }

Wie man sieht, zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen den Constanten für Chlorwasserstoffsäure allein und für die von Chlorwasserstoffsäure mit ihren Salzen. Nun sind aber die hier erhaltenen Werthe nicht unmittelbar vergleichbar, da durch das hinzugesetzte Salz das Volum vermehrt worden, die Geschwindigkeit der Reaction mithin in demselben Verhältniss vermindert wird. Man muss daher die erhaltenen Constanten mit dem specifischen Volumen der betreffenden Lösung multipliciren, oder, was dasselbe ist, durch ihr specifisches Gewicht dividiren. Auch ist das Verhältniss der Volume der Säure allein und der Säure plus dem Salze gleich dem reciproken Verhältnisse des Säuretiters der beiden Lösungen. Corrigirt man die obigen Werthe in dieser Weise, so gestaltet sich das Verhältniss zwischen den Constanten folgendermaassen:

HCl (2 L.)	HCl (2 L.) + NaCl	HCl (4 L.)	HCl (4 L.) + KCl
14,49	corr. 16,03	7,06	corr. 7,38

Die durch das hinzugefügte Salz bewirkte Erhöhung der Constanten ist, wie ersichtlich, bedeutend.

Tab. Va. Schwefelsäure (2 L.).

t	x	$\log b - (\log b - x)$	Const.
360	890	2898	8,05
370	917	3024	8,17
380	937	3121	8,21
390	950	3185	8,17
400	967	3270	8,18
410	979	3331	8,12
420	999	3434	8,18
	1825		
∞	1831	1828	8,15

Tab. Vb.

360	892	2916	8,10
370	913	3015	8,15
380	936	3127	8,23
390	950	3195	8,19
400	963	3261	8,15
410	978	3337	8,14
420	998	3441	8,19
	1822		
∞	1825	1824	8,16

Const. 8,15 } Mittel 8,16
„ 8,16 }

Tab. VIa. Schwefelsäure (2 L.) und schwefelsaures Natrium.

420	681	2048	4,88
430	691	2087	4,85
440	703	2134	4,85
450	715	2181	4,85
460	729	2237	4,86
470	739	2278	4,85
480	756	2347	4,89
	1810		
∞	1811	1811	4,86

Tab. VIb.

420	683	2047	4,87
430	695	2094	4,87
440	706	2137	4,86
450	718	2184	4,85
460	731	2235	4,86

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
470	745	2291	4,87
480	754	2328	4,85
∞	1816 1818	1817	4,86

Const. 4,86
„ 4,86 } Mittel 4,86

Tab. VIIa. Schwefelsäure (4 L.).

720	896	2944	4,09
730	907	2997	4,11
740	919	3054	4,13
750	926	3087	4,12
760	934	3118	4,10
770	944	3176	4,13
780	952	3216	4,12
∞	1819 1820	1820	4,13

Tab. VIIb.

720	902	2968	4,12
730	909	3001	4,11
740	920	3053	4,13
750	931	3107	4,14
760	938	3141	4,13
770	946	3181	4,13
780	955	3225	4,13
∞	1821 1823	1822	4,13

Const. 4,13
„ 4,13 } Mittel 4,13

Tab. VIIIa. Schwefelsäure (4 L.) und schwefelsaures Kalium.

720	619	1847	2,57
730	—	—	—
740	625	1870	2,53
750	631	1885	2,51
760	638	1918	2,52
770	652	1971	2,56
780	658	1994	2,56
∞	1788 1785	1787	2,54

Tab. VIIIb.

t	x	$\log b - \log(b-x)$	Const.
720	613	1828	2,54
730	616	1840	2,52
740	627	1881	2,54
750	631	1896	2,53
760	641	1932	2,54
770	656	1991	2,59
780	659	2003	2,57
∞	1786 1782	1784	2,55

Const. 2,54
" 2,55 } Mittel 2,55

$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (2 L.) 8,16 — $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (2 L.) + $\frac{1}{2}Na_2SO_4$ corr. 4,90

$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (4 L.) 4,13 — $\frac{1}{2}H_2SO_4$ (4 L.) + $\frac{1}{2}K_2SO_4$ corr. 2,58

Das Verhältniss zwischen den hier erhaltenen Constanten ist ein dem vorigen durchaus entgegengesetztes. Während dort durch die Gegenwart des Salzes die Constante erhöht wird, zeigt sich hier eine bedeutende Erniedrigung derselben, wodurch die oben gemachte Voraussetzung, vermittelst der Methylacetat-Methode den Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren feststellen zu können, die volle Bestätigung erhält.

Die nun folgenden Tabellen enthalten die für die Unterschwefelsäure gefundenen Werthe.

Tab. IXa. Unterschwefelsäure (2 L.)

t	x	$\log b - \log(b-x)$	Const.
240	993	3420	14,25
250	1021	3569	14,28
260	1048	3718	14,30
270	1071	3849	14,26
280	1098	4008	14,31
290	1124	4167	14,37
300	1145	4299	14,33
∞	1816 1828	1822	14,30

Tab. IXb.

t	x	$\log b - \log(b-x)$	Const.
240	992	3418	14,24
250	1024	3588	14,35
260	1047	3716	14,29
270	1073	3864	14,31
280	1099	4018	14,35
290	1124	4178	14,38
300	1148	4295	14,32
	1820		
∞	1822	[1821]	14,32

Const. 14,30 } Mittel 14,31
„ 14,32 }

Tab. Xa. Unterschwefelsäure (2 L.) und unterschwefelsaures Natrium.

235	1000	3519	14,97
250	1049	3794	15,18
260	1067	3897	14,99
270	1099	4091	15,15
280	1123	4243	15,15
290	1148	4406	15,19
300	1171	4562	15,21
	1802		
∞	1800	[1801]	15,12

Tab. Xb.

240	1007	3619	15,08
250	1040	3806	15,24
260	1062	3939	15,15
270	1088	4100	15,19
280	1109	4233	15,12
290	1140	4438	15,30
300	1159	4569	15,23
	1780		
∞	1781	[1781]	15,19

Const. 15,12 } Mittel 15,16
„ 15,19 }

Tab. XIa. Unterschwefelsäure (4 L.).

480	965	3303	6,88
490	983	3396	6,93
500	997	3470	6,94

t	x	$\log b - \log(b-x)$	Const.
510	1009	3534	6,93
520	1022	3605	6,93
530	1034	3671	6,93
540	1048	3751	6,95
	1811		
∞	1812	1812	6,93

Tab. XIb.

480	966	3336	6,95
490	980	3410	6,96
500	995	3489	6,98
510	1009	3564	6,99
520	1020	3625	6,97
530	1035	3710	7,00
540	1047	3778	7,00
	1803		
∞	1801	1802	6,98

Const. 6,93
„ 6,98 } Mittel 6,96

Tab. XIIa. Unterschwefelsäure (4 L.) und unterschwefelsaures Kalium.

480	974	3360	7,00
490	988	3434	7,01
500	1002	3509	7,02
510	1016	3584	7,03
520	1029	3656	7,03
530	1041	3724	7,03
540	1053	3793	7,02
	1806		
∞	1809	1808	7,02

Tab. XIIb.

480	977	3351	6,98
490	993	3434	7,01
500	1006	3504	7,01
510	1020	3579	7,02
520	1034	3656	7,03
530	1045	3717	7,01
540	1061	3809	7,05
	1820		
∞	1814	1817	7,02

Const. 7,02
„ 7,02 } Mittel 7,02

HSO_3 (2 L.)	HSO_3 (2 Lit.) + $NaSO_3$
14,31	corr. 15,42
HSO_3 (4 L.)	HSO_4 (4 Lit.) + KSO_3
6,96	corr. 7,09

Die Unterschwefelsäure zeigt, wie ersichtlich, ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten und muss daher als eine einbasische Säure angesprochen werden. Dieses Resultat beweist, dass Kolbe mit seiner Vermuthung Recht hatte, um so mehr, als auch bisher keines der oben genannten Argumente für die Annahme, die Unterschwefelsäure sei zweibasisch, erbracht worden. Die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure ist also durch die Formel HSO_3 oder nach Kolbe SO_2OH auszudrücken; der Schwefel fungirt in diesem Falle als fünfwerthiges Element.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. W. Ostwald für die mir bei dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen Dank aus.

Riga, Polytechnikum, Februar 1885.

Zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und des Glutamins;

von

E. Schulze.

In einem früheren Jahrgang dieser Zeitschrift[1]) hat R. Sachsse eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Asparagins beschrieben, welche auf die Eigenschaft dieses Amids, bei Einwirkung von Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure und Ammoniak zu zerfallen, sich gründet. Bei Ausführung derselben erhitzt man den aspa-

[1]) [2] Bd. 6, 118. Die Abhandlung ist auch in den Landw. Versuchsstationen 16, 61 zum Abdruck gelangt.

raginhaltigen Extract einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure und berechnet aus der Menge des dabei entstandenen Chlorammoniums den Asparagingehalt der für den Versuch verwendeten Flüssigkeit.

Dass dieser Methode, welche nach Entdeckung des im chemischen Verhalten dem Asparagin so ähnlichen Glutamins als ein Verfahren zur Bestimmung dieser beiden Amide bezeichnet werden muss, Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ist begreiflich. Seitdem man weiss, dass Asparagin und Glutamin in den Pflanzen verbreitet sind, in denselben häufig in sehr ansehnlicher Menge auftreten und in physiologischer Hinsicht eine wichtige Rolle spielen, musste man den Wunsch haben, diese Amide quantitativ bestimmen zu können.

Wenn nun auch das der besprochenen Methode zu Grunde liegende Princip ein sehr einfaches ist, so stösst man doch bei Anwendung derselben auf Pflanzenextracte und Pflanzensäfte auf manche Schwierigkeiten. Einige hier in Betracht kommende Punkte waren früher schon[1]) Gegenstand einer Discussion, an welcher neben A. Morgen auch der Verfasser dieser Abhandlung sich betheiligte. Derselbe hat sich auch später bemüht, über die Art und Weise, in welcher man jene Methode am besten anwendet, durch Versuche Aufschluss zu gewinnen; die dabei erhaltenen Ergebnisse sind im Folgenden in möglichster Kürze zusammengestellt.[2])

Zur Bestimmung des aus dem Asparagin entstandenen Ammoniaks hat Sachsse die azotometrische Methode vorgeschlagen; man soll einen Theil des asparaginhaltigen Extractes direct, einen zweiten nach dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbringen und die Differenz der dabei erhaltenen Stickstoffmengen dem bei Zersetzung des Asparagins entstandenen Ammoniak zurechnen. Gegen dieses Verfahren hat Morgen[3])

[1]) In den später citirten Abhandlungen.

[2]) Zum Theil sind diese Ergebnisse in zwei, in den Landw. Versuchsstationen publicirten Abhandlungen schon mitgetheilt worden (man vergl. die späteren Citate).

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 20, 37.

Einsprache erhoben, nachdem er nachgewiesen, dass die beim Erhitzen von Asparagin mit verdünnten Mineralsäuren entstandene Lösung beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge mehr Stickstoff entwickelt, als dem aus Asparagin abspaltbaren Ammoniak entspricht — dass ferner auch das Asparagin bei Behandlung mit dem genannten Reagens direct ein wenig Stickstoff ausgiebt. In einer durch Morgen's Abhandlung hervorgerufenen Publication[1]) habe ich gezeigt, dass man trotz der diesen beiden Umständen entspringenden Fehler mittelst der azotometrischen Methode brauchbare Zahlen erhalten kann, weil jene beiden Fehler in entgegengesetzter Richtung liegen und sich daher annähernd compensiren können; ferner wies ich darauf hin, dass die Anwesenheit anderer stickstoffhaltiger Extractbestandtheile (welche nach Morgen's Versuchen meistens mit bromirter Natronlauge direct ein wenig Stickstoff entwickeln) dann wohl nichts schade, wenn diese Stoffe sich vor und nach dem Erhitzen mit Salzsäure gegen das genannte Reagens gleich verhalten.

Durch diese Erörterungen war nicht völlig aufgeklärt worden, warum die durch Erhitzen des Asparagins mit Säuren entstandenen Lösungen beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge eine Stickstoffmenge entwickeln, welche mehr als die Hälfte des Asparaginstickstoffs beträgt. Man schien zur Erklärung dieser Thatsache annehmen zu müssen, dass in jener Zersetzungsflüssigkeit auch die Asparaginsäure durch die bromirte Natronlauge angegriffen werde.[2]) Beim Zusammenbringen von reinem asparaginsaurem Natrium mit bromirter Natronlauge erhielten wir jedoch in mehreren Versuchen nur minimale, die Fehlergrenze der Ablesungen am Messrohre kaum übersteigende Gasmengen (was mit früheren Angaben von Sachsse und Hüfner übereinstimmt). Später von uns ausgeführte Versuche haben den scheinbaren Widerspruch gelöst; in Flüssigkeiten, welche neben Asparaginsäure Ammoniak enthalten, wird diese Amidosäure durch

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, 1.

[2]) Welche Annahme auch von Morgen ausgesprochen worden ist.

die bromirte Natronlauge stärker angegriffen, als in reinen Lösungen. Als wir 10 Ccm. einer Salmiaklösung, welche in 100 Ccm. 0,750 Grm. NH_4Cl = 0,1962 Grm. N enthielt, mit 10 Ccm. einer Lösung von asparaginsaurem Natrium, welche in 100 Ccm. 2,0 Grm. Asparaginsäure = 0,2106 Grm. N enthielt, mischten und sodann im Azotometer mit Bromlauge zusammenbrachten, erhielten wir 18,58 Ccm. Gas[1]) bei 16° und 735 Mm. Bar. = 0,02094 Grm. N. Da nun von Salmiak nur 0,01962 Grm. N herrührten, so sind von der Asparaginsäure 0,00132 Grm. N geliefert worden; diese Quantität beträgt etwas mehr als 6 % des Stickstoffs der angewendeten Asparaginsäure. Die Asparaginsäure ist aber nicht die einzige Substanz, welche ein solches Verhalten zeigt; auch Asparagin und Leucin werden in einer ammoniakhaltigen Flüssigkeit stärker durch die bromirte Natronlauge angegriffen, als in reinen Lösungen. Tyrosin zeigte auffallender Weise das entgegengesetzte Verhalten; es lieferte, für sich allein mit der bromirten Natronlauge zusammengebracht, etwas mehr Stickstoff, als neben einem Ammoniaksalz.[2])

Den gleichen Einfluss, wie das Vorhandensein eines Ammoniaksalzes, übt auch das Vorhandensein von Harnstoff auf das Verhalten anderer Stickstoffverbindungen gegen die Bromlauge aus. Während 10 Ccm. einer 0,5proc. Harnstofflösung im Azotometer im Mittel 20,15 Ccm. Gas bei 17° und 717 Mm. Bar. gaben, lieferte die gleiche Menge Lösung nach dem Hinzufügen von 0,2 Grm. Asparaginsäure[3]) in

---

[1]) Einschliesslich einer nach der Dietrich'schen Tabelle berechneten Correction für die von der Bromlauge absorbirte Gasmenge.

[2]) 0,2 Grm. reines Tyrosin, gelöst in verdünnter Natronlauge, gaben im Azotometer beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge 1,2 Ccm. Gas bei 17° und 720 Mm. Bar. Die gleiche Menge Tyrosin gab, neben 10 Ccm. einer ½proc. Salmiaklösung mit bromirter Natronlauge zusammengebracht, in zwei Versuchen nur 0,6—0,7 Ccm. Gas bei 17° und 720 Mm. Bar. (nach Abrechnung der von 10 Ccm. Salmiaklösung gelieferten Gasmenge).

[3]) Dieselbe war gelöst in verdünnter Natronlauge. Auch bei den Versuchen mit reiner Harnstofflösung wurde ein wenig Natronlauge zugesetzt. Eine Correction für die von der Bromlauge absorbirte Gasmenge ist im obigen Falle nicht angebracht worden.

zwei, in den Resultaten übereinstimmenden Versuchen bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Barometerstand 21,6 Ccm. Gas; es waren also 1,45 Ccm. von der Asparaginsäure geliefert worden.

Der Zerfall einer leicht zersetzlichen stickstoffhaltigen Substanz unter Einwirkung der bromirten Natronlauge beeinflusst also das Verhalten anderer, daneben sich vorfindender Stickstoffverbindungen gegen das genannte Reagens und kann bewirken, dass letztere partiell in die Zersetzung hineingerissen werden (wie viel von denselben zerfällt, wird ohne Zweifel von den speciellen Versuchsbedingungen abhängen). Dieser Umstand ist es wohl, welcher hauptsächlich die Angaben des Azotometers in so vielen Fällen unzuverlässig macht. Im Hinblicke darauf muss man zugestehen, dass es ein Missgriff gewesen ist, die azotometrische Methode zur Bestimmung des aus Amiden abgespaltenen Ammoniaks zu verwenden; und die Thatsache, dass man nach dieser Methode in manchen Fällen nahezu richtige Resultate erhalten kann, weil die Versuchsfehler sich annähernd compensiren[1]), kann an dieser Schlussfolgerung nichts ändern.

[1]) Wenn das Asparagin und die Asparaginsäure in den Extracten, von denen bekanntlich ein Theil direct, ein anderer nach dem Erhitzen mit Säure mit Bromlauge zusammengebracht wird, sich gegen das letztere Reagens ebenso verhielten, wie in reinen Lösungen, so müsste die Bestimmung des aus Asparagin abgespaltenen Ammoniaks mittelst des Azotometers zu niedrige Zahlen geben, weil in reinen Lösungen das Asparagin stärker durch die Bromlauge angegriffen wird, als die nur eine minimale Gasmenge liefernde Asparaginsäure. Da aber in den mit Säure erhitzten Extracten, welche neben Asparaginsäure noch Ammoniaksalze enthalten, die eben genannte Amidosäure in Berührung mit der Bromlauge mehr Stickstoff ausgiebt, als in reinen Lösungen, — da ferner auch andere Extractbestandtheile angegriffen werden können, so kann bei Untersuchung von Pflanzenextracten die Sache sich umkehren. Dass übrigens in solchem Falle verschiedene Einflüsse sich geltend machen können, geht z. B. daraus hervor, dass es nicht gleichgültig ist, ob der direct (vor dem Erhitzen mit Säure) mit der Bromlauge zusammengebrachte Theil des Extractes schon Ammoniak enthält oder nicht; ist solches vorhanden, so wird das Asparagin stärker von der Bromlauge angegriffen, als in ammoniakfreier Lösung.

In früher von mir beschriebenen Versuchen (Zeitschr. für analyt.

Als Ersatz des azotometrischen Verfahrens kann man für den genannten Zweck entweder die Schlösing'sche Methode (Austreiben des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Kälte) oder die Destillation der ammoniakhaltigen Flüssigkeit mit Magnesia verwenden (in beiden Fällen wird bekanntlich das Ammoniak in verdünnter Säure aufgefangen und, in der Regel wenigstens, durch Zurücktitriren der letzteren mit einem Alkali quantitativ bestimmt).

Nach dem letzteren Verfahren erhielten E. Bosshard und ich für die Stickstoffmenge, welche aus reinem Asparagin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak übergeführt wurde, statt der von der Theorie geforderten Quantität (9,33 % für krystallisirtes Asparagin) die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen[1]):

Angewandt auf 1 Grm. kryst. Asparagin.		Dauer des Erhitzens.	Erhalten.
$2^1/_2$ Ccm. conc. H_2SO_4 und ca. 50 Ccm. Wasser		2 Stdn.	9,10 % N
desgl.	desgl.	$2^1/_2$ „	9,20 „ „
desgl.	desgl.	3 „	9,20 „ „
desgl.	desgl.	6 „	9,23 „ „
5—6 Ccm. conc. HCl	desgl.	2 „	9,14 „ „
$2^1/_2$ Ccm. conc. HCl	desgl.	5 „	9,14 „ „
desgl.	desgl.	8 „	9,31 „ „

Chemie **21**, 1), in welchen das aus Asparagin abgespaltene Ammoniak in Keimpflanzenextracten sowohl mittelst des Azotometers, als auch nach Schlösing's Methode bestimmt wurde, fielen die Resultate nach ersterer Methode etwas höher aus, als nach letzterer; war auch das Plus in einigen Fällen ein sehr geringes, so stieg es doch in anderen bis fast auf 5 % des aus dem Asparagin entstandenen Ammoniaks.

[1]) Diese Zahlen sind grösstentheils Mittel aus mehreren Bestimmungen. Sie sind mit den analytischen Belegen schon mitgetheilt worden in den Landw. Versuchsstationen **29**, 405 und **30**, 460 u. 461. Doch sind die dort für die in Ammoniakform erhaltene Stickstoffmenge angegebenen Zahlen um 0,06—0,07 % niedriger als die obigen, in Folge eines kleinen, bei der Berechnung stattgehabten Versehens, welches erst später von uns entdeckt wurde.

Für die Destillation der ammoniakhaltigen Flüssigkeiten mit Magnesia verwendeten wir den von E. Bosshard in der Zeitschrift für analytische Chemie[1]) abgebildeten und beschriebenen Apparat. Während der Destillation wurde ein Luftstrom durch den Apparat geleitet; die Destillation wurde fortgesetzt, bis im Kochgefäss nur noch eine geringe Flüssigkeitsmenge vorhanden war.[2]) Dass unter diesen Umständen das Ammoniak bis auf Spuren ausgetrieben wurde, liess sich leicht nachweisen; die im Kochkolben zurückgebliebene Flüssigkeit gab, nachdem sie mit etwas Natronlauge versetzt und dann filtrirt worden war, mit Nessler'schem Reagens nur eine höchst geringe Gelbfärbung — eine Färbung, wie sie durch quantitativ nicht mehr bestimmbare Ammoniakmengen hervorgebracht wird.

Fast die gleichen Resultate wurden erhalten, als die bei Zersetzung des Asparagins durch verdünnte Schwefelsäure erhaltenen Flüssigkeiten mit Natronlauge destillirt wurden; die in Ammoniakform erhaltene Stickstoffmenge betrug 9,25 bis 9,30 % des Asparagins, während die Theorie 9,33 % fordert.[3])

Als wir die beim Kochen des Asparagins mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstandene Ammoniakmenge nach der Schlösing'schen Methode bestimmten, erhielten wir folgende Zahlen[4]):

[1]) 22, 330.

[2]) Es sei noch erwähnt, dass die für die Destillation bestimmten Flüssigkeiten vor dem Zugeben der Magnesia so weit mit Natronlauge neutralisirt wurden, dass sie nur noch schwach sauer waren.

[3]) Man vergl. Landw. Versuchsstationen 30, 462. Die an letzterer Stelle mitgetheilten Zahlen sind jedoch um 0,06 resp. 0,07 % niedriger, als die obigen (aus dem früher schon angeführten Grunde).

[4]) Die meisten der obigen Zahlen sind schon (mit den analytischen Belegen) mitgetheilt in den Landw. Versuchsstationen 29, 405 und 30, 462. Die drei untersten Zahlen der letzten Columne sind Mittel aus je zwei, resp. drei Einzelversuchen. Weggelassen ist in der obigen Zusammenstellung ein Versuch mit 9stündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in welchem etwas weniger Ammoniak erhalten wurde, als nach 2—3stündigem Kochen (ohne Zweifel in Folge eines Versuchsfehlers).

Angewendet auf 1 Grm. kryst. Asparagin.	Dauer des Erhitzens.	Erhalten in Ammoniakform statt 9,33 % N.
5—6 Ccm. HCl und 50—60 Ccm. Wasser	2 Stdn.	9,12 % N
desgl. desgl.	3 „	9,10 „ „
desgl. desgl.	6 „	9,33 „ „
2½ Ccm. HCl und ca. 50 Ccm. Wasser	7—8 „	9,16 „ „
2½ Ccm. H_2SO_4 und ca. 50 Ccm. Wasser	5 „	9,29 „ „
2 Ccm. H_2SO_4 und ca. 50 Ccm. Wasser	—	9,22 „ „

Bei Ausführung dieser Bestimmungen wurden die bei Zersetzung des Asparagins erhaltenen Flüssigkeiten vor dem Zusetzen der Kalkmilch mit Natronlauge soweit neutralisirt, dass nur noch eine geringe Menge freier Säure vorhanden war; dann wurde etwas Kalkmilch zugefügt. Die Flüssigkeiten befanden sich in flachen Glasschalen; über einer jeden Schale war auf einem Glasstab-Dreieck ein Schälchen mit 10 Ccm. titrirter Schwefelsäure aufgestellt. Ueber die ganze Vorrichtung wurde eine kleine Glasglocke gestülpt, deren stark gefetteter Rand auf einer gut abgeschliffenen Glasplatte aufstand; in einigen Fällen wurde der Verschluss durch Quecksilber hergestellt, ohne dass jedoch ein Einfluss dieser Abänderung auf das Resultat zu bemerken war. Die unter die Glocke gebrachte verdünnte Schwefelsäure wurde, nach mehrtägiger Dauer des Versuchs, mit Barytwasser zurücktitrirt. Dass man das vorhandene Ammoniak in der angegebenen Weise bis auf Spuren austreiben kann, liess sich durch Prüfung der in den Glasschalen zurückgebliebenen Flüssigkeit mit Nessler'schem Reagens leicht nachweisen.

Von den Resultaten der im Vorigen beschriebenen Versuche verdienen noch zwei erwähnt zu werden:

1) Auch bei anhaltendem Kochen des Asparagins mit verdünnten Mineralsäuren und darauf folgender Destillation mit Magnesia oder Natronlauge u. s. w. erhielten wir in keinem Falle eine mehr als die Hälfte des Asparagin-Stickstoffs einschliessende Menge Ammoniak. Es findet demnach keine Ammoniakbildung auf Kosten der Asparaginsäure statt (was mit früheren Annahmen übereinstimmt).

2) Bei Einwirkung der Säuren auf das Asparagin ist die Reactionsgeschwindigkeit anfangs eine sehr grosse; sie verlangsamt sich aber später sehr bedeutend. Besonders deutlich trat dies hervor, als wir 1 Grm. Asparagin mit nur $2^1/_2$ Ccm. conc. Salzsäure (fast dem Vierfachen der nach der Theorie zur Umsetzung genügenden Menge) und ca. 50 Ccm. Wasser erhitzten. Nach zweistündigem Kochen waren schon ca. 93 % des Asparagins zerfallen; es bedurfte aber noch mehr als dreistündigen Kochens, um den Rest umzuwandeln.[1])

Im Hinblick auf dieses Ergebniss ist es gar nicht unwahrscheinlich, dass die geringen Differenzen, welche zwischen den berechneten und gefundenen Ammoniakmengen in unseren Versuchen sich zeigten, zum Theil darauf zurückzuführen sind, dass geringe Bruchtheile des Asparagins der Zersetzung entgangen waren.

Mit Glutamin haben wir nur eine kleine Anzahl von Versuchen ausgeführt.[2]) Die Zahlen, welche wir dabei für die in Ammoniak übergeführte Stickstoffmenge erhielten, wichen von der durch die Theorie geforderten Menge (9,58 % für wasserfreies Glutamin) etwas mehr ab, als es beim Asparagin der Fall war; so erhielten wir z. B. nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure 9,27—9,37 % N in Ammoniakform, nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sogar nur 9,10 %. Ohne Zweifel sind die Versuchsfehler durch den Umstand vergrössert worden, dass die für die Versuche verwendeten Glutaminpräparate nicht ganz frei von Beimengungen waren. Das durch Ausfällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds aus den Pflanzensäften abgeschiedene Glutamin ist, wie unsere Erfahrungen uns gezeigt haben, weit schwerer in ganz reinen Zustand überzuführen, als das Asparagin.

Dass die Bestimmung des Asparagins und des Glutamins

---

[1]) Die in Ammoniak übergeführte Stickstoffmenge betrug nach 2stündigem Kochen 8,70 %, nach 3stündigem Kochen 8,85 %, nach 5stündigem Kochen 9,14 %, nach 8stündigem Kochen 9,31 %, berechnet auf krystallisirtes Asparagin.

[2]) Man vergl. Landw. Versuchsstat. 20, 405.

in reinen Lösungen keine besonderen Schwierigkeiten macht, ist aus dem Vorstehenden zu ersehen. Wendet man aber das Verfahren auf Pflanzensäfte und Pflanzenextracte an, so ist es stets fraglich, ob das durch Einwirkung der verdünnten Mineralsäuren gebildete Ammoniak ausschliesslich durch Zersetzung von Asparagin und Glutamin entstanden ist. Doch ist darauf hinzuweisen, dass für die meisten der Stickstoffverbindungen, welche neben den genannten Amiden in den Pflanzenextracten bis jetzt aufgefunden worden sind, Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nachgewiesen ist; so z. B. für Leucin, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure und andere, beim Eiweisszerfall entstehende Amidosäuren, desgleichen für Hypoxanthin, Xanthin und Guanin.[1]) Auch ein vor Kurzem in jungen Wicken- und Rothkleepflanzen von uns aufgefundener stickstoffreicher Körper, welcher in einer, in der Zeitschrift für physiologische Chemie publicirten Abhandlung[2]) schon erwähnt worden ist, giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure kein Ammoniak. Das Gleiche gilt für Betaïn und Caffeïn; es dürfte auch wohl für andere stickstoffhaltige Basen gelten. Das Allantoïn dagegen, welches nach unseren Untersuchungen in Platanen[3]) und in einigen anderen Holzgewächsen vorkommt, liefert schon beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Ammoniak[4]); es wird jedoch durch die verdünnte Säure nur langsam zersetzt, und das Vorhandensein einer geringen Menge desselben würde keinen beträchtlichen Fehler verursachen. Dass Substanzen, welche, wie das Allantoïn, bei Einwirkung verdünnter Säuren Ammoniak liefern und sich nicht durch

[1]) Nach den Untersuchungen Kossel's (Zeitschr. f. physiolog. Chem. 5, 152 u. 267, 6, 422) und nach eigenen, mit Hypoxanthin und Xanthin angestellten Versuchen. Xanthin wird nach E. Schmidt (Liebig's Ann. 217, 306) beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erst angegriffen, wenn die Temperatur auf 180° gestiegen ist.

[2]) Bd. 9, 4. Heft.

[3]) Dies. Journ. [2] 25, 145.

[4]) Die Ammoniakmenge, welche in einem, auf meine Veranlassung von W. Weidmann ausgeführten Versuch bei zweistündigem Kochen von 0,637 Grm. Allantoïn mit 2,5 Ccm. conc. Salzsäure und 50 Ccm. Wasser entstanden war, betrug 1,70 % des Allantoïns (= 1,40 % N).

Fällungsmitttel vom Asparagin und Glutamin trennen lassen, auch unter den uns noch unbekannten Pflanzenbestandtheilen sich vorfinden können, ist zuzugeben; es ist demnach möglich, dass die nach dem besprochenen Verfahren für den Asparagin- und Glutamingehalt der Pflanzen ermittelten Zahlen in vielen Fällen zu hoch sind. Doch haben wir bis jetzt keinen Beweis dafür, dass die diesen Zahlen anhaftenden Fehler einen hohen Betrag erreichen. Es ist ferner klar, dass man mit Hülfe des besprochenen Verfahrens ein Ziel stets zu erreichen vermag: man kann aus der bei Einwirkung der Säure entstandenen Ammoniakquantität die Asparagin- und Glutaminmenge berechnen, welche in den untersuchten Extracten in maximo vorhanden gewesen sein kann. Selbst in solcher Beschränkung würden die so gewonnenen Zahlen in Hinblick darauf, dass die genannten Amide in vielen Pflanzensäften in sehr grosser Menge auftreten, noch Werth beanspruchen können.

Dass auch das Vorhandensein von Peptonen einen Fehler verursachen kann, ist deshalb anzunehmen, weil bekanntlich aus diesen Körpern, ebenso wie aus den Eiweissstoffen, beim Erhitzen mit Mineralsäuren Ammoniak und Amidosäuren entstehen. Zur vollständigen Zersetzung der genannten Stoffe ist freilich mehrtägiges Erhitzen mit ziemlich concentrirten Säuren nöthig, wir haben aber wenigstens für ein Fibrinpeptonpräparat constatirt, dass schon beim Erhitzen mit stark verdünnter Salzsäure der Zerfall unter Ammoniakbildung beginnt. Enthielten die Pflanzen grössere Peptonmengen, so müsste man solche stets aus den für die Asparaginbestimmungen zu verwendenden Flüssigkeiten fortschaffen. Es scheint aber, dass Peptone in der Pflanzensubstanz häufig ganz fehlen und, falls sie vorhanden sind, nur in so geringer Quantität sich vorfinden, dass der durch sie bedingte Fehler im Allgemeinen wohl von keiner Bedeutung ist.[1])

[1]) Nach den Untersuchungen von C. Krauch (Landw. Versuchsstationen 23, 77 und 27, 383) fehlen peptonbildende Fermente in den Pflanzen in der Regel; auf der Naturforscherversammlung in Magdeburg im Jahre 1884 erklärte Wilfarth in der Section für landwirthschaftliches Versuchswesen, durch seine Untersuchungen zum gleichen

Als Reinigungsmittel für die zur Asparagin- und Glutaminbestimmung zu verwendenden Säfte und Extracte können verschiedene Reagentien in Frage kommen, z. B. Bleizucker und Bleiessig, Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure. Durch Bleisalze kann man die Eiweissstoffe ausfällen, während etwa vorhandene Peptone grösstentheils oder vollständig in Lösung bleiben; letztere lassen sich durch Zusatz von Phosphorwolframsäure oder Gerbsäure entfernen; das erstgenannte dieser beiden Reagentien fällt auch noch manche andere stickstoffhaltige Pflanzenbestandtheile aus. Auch durch Quecksilberchlorid kann man die Eiweissstoffe ausfällen[1]); die Anwendung dieses Fällungsmittels ist aber unbequemer als diejenige der Bleisalze, weil der Ueberschuss desselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus den Extracten entfernt werden muss. Welche Reinigungsmethode man zu wählen hat, das wird wohl von den Umständen abhängen.

Auf die Frage, wie viel Säure man den für die Asparagin- und Glutaminbestimmungen zu verwendenden Flüssigkeiten zusetzen und wie lange man dieselben nach dem Säurezusatz erhitzen soll, ist zu antworten, dass es wohl genügen dürfte, den Extracten $7^1/_2$—10 Volumproc. conc. Salzsäure oder 2—$2^1/_2$ Volumproc. conc. Schwefelsäure zuzusetzen und zwei Stunden lang zu kochen. Bei längerem Kochen erhielten wir in einigen, mit Extracten aus Keimpflanzen und mit Rübensaft ausgeführten Versuchen zwar etwas höhere Zahlen, doch war die Differenz nur eine geringe.[2]) Die bei

---

Resultat gekommen zu sein. Ebendaselbst theilte P. Behrend mit, dass er in gekeimter Gerste keine Peptone habe auffinden können. J. Barbieri und ich (Journ. f. Landw. 1881, S. 285) fanden in getrockneten Grünfutterstoffen mit einer Ausnahme keine Peptone, in Keimpflanzen und im Kartoffelsaft nur höchst geringe Mengen davon.

[1]) Dieses Reinigungsmittel ist schon von Sachsse (a. a. O.) vorgeschlagen worden. Weder Asparagin noch Glutamin werden durch dasselbe gefällt.

[2]) Die Stickstoffmenge, welche in einem, nur durch Behandlung mit Bleiessig gereinigten Extract aus Lupinenkeimlingen in Ammoniakform vorgefunden wurde, betrug nach zweistündigem Kochen 2,53 %, nach dreistündigem Kochen 2,58 %, nach sechsstündigem Kochen

längerem Kochen erfolgende Zunahme des Ammoniaks kann darauf hindeuten, dass neben dem Asparagin und Glutamin allmählich auch andere Extractbestandtheile bei Einwirkung der Säure Ammoniak liefern; vielleicht beruht sie aber auch zum Theil auf der früher erwähnten Erscheinung, dass die letzten Reste jener Amide nur langsam umgewandelt werden. Da man im Allgemeinen mehr Gefahr läuft, nach dem besprochenen Verfahren für den Gehalt der Extracte an Asparagin und Glutamin zu hohe Zahlen zu erhalten, als zu niedrige[1]), so dürfte es sich empfehlen, nur zwei Stunden lang zu kochen — selbst wenn dabei geringe Bruchtheile der genannten Amide der Zersetzung entgehen sollten.

Ob man in den mit Säure erhitzten Extracten das Ammoniak nach der Schlösing'schen Methode oder durch Destillation mit Magnesia bestimmt, wird in der Regel gleichgültig sein. Für ammoniakarme Flüssigkeiten bietet die letztere Methode insofern einen Vortheil dar, als man für die Einzelbestimmungen grössere Flüssigkeitsmengen verwenden kann.

Die auf Asparagin und Glutamin zu berechnende Stickstoffmenge darf nicht denjenigen Stickstoff einschliessen, welcher schon vor dem Erhitzen mit Säuren in den Extracten Ammoniaksalzen angehörte; letzterer muss besonders bestimmt und in Abzug gebracht werden. Die Bestimmung desselben ist bei Anwesenheit von Asparagin und Glutamin nicht ganz leicht, wie aus den in der Zeitschrift für analytische Chemie von E. Bosshard[2]) und von mir[3]) gemachten Mittheilungen zu ersehen ist. Ungenauigkeiten bei der Ermittelung des in den Pflanzenextracten ursprünglich vorhandenen Ammoniaks fallen übrigens im Allgemeinen deshalb

---

2,67 % (berechnet auf die Trockensubstanz der Keimlinge); in einem zweiten Extract aus ebensolchen, noch asparaginreicheren Keimlingen betrug sie nach zweistündigem Kochen 3,26 %, nach fünfstündigem Kochen 3,31 %. In glutaminhaltigem Rübensaft wurden nach zweistündigem Kochen 0,021 %, nach vierstündigem Kochen 0,022 % N in Ammoniakform erhalten (berechnet in Procenten des frischen Saftes).

[1]) Aus dem früher besprochenen Grunde.

[2]) Band 22, 329.

[3]) Band 21, 18 und 23, 13.

nicht schwer in's Gewicht, weil die Quantität desselben meistens nur eine ausserordentlich geringe ist.[1])

Finden sich in einem Extract Asparagin und Glutamin neben einander vor, so lässt sich nicht bestimmen, wie viel von dem einen und wie viel von dem anderen vorhanden ist. Man kann aber aus der beim Erhitzen des Extractes mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstandenen Ammoniakmenge die auf Asparagin + Glutamin fallende Stickstoffquantität ableiten, und aus letzterer lässt sich der Gesammtgehalt an Asparagin und Glutamin wenigstens annähernd berechnen; denn die Moleculargewichte dieser beiden Amide (132 und 146) sind nicht sehr verschieden von einander. Man würde also z. B. in einem Extracte, welcher neben Asparagin ein wenig Glutamin enthält, jene ganze Stickstoffmenge auf Asparagin berechnen und demnach das Glutamin gewissermaassen mit als „Asparagin" in Rechnung stellen; der dadurch bedingte Fehler kann im Hinblick darauf, dass jene beiden Amide in physiologischer Hinsicht als gleichwerthig angesehen werden müssen, als ein irrelevanter bezeichnet werden.

Zum Schluss sei bemerkt, dass man bei einer etwaigen Kritik des besprochenen Verfahrens nicht einen zu strengen Maassstab anlegen darf. Die Mittel, welche für die Analyse der Pflanzen uns zur Verfügung stehen, sind so unzureichend, dass wir nicht davor zurückschrecken dürfen, zur Bestimmung organischer Pflanzenbestandtheile in manchen Fällen Verfahren anzuwenden, welche an Genauigkeit hinter den auf dem Gebiet der reinen Chemie benutzten Methoden weit zurückstehen.

Zürich, agricultur-chem. Laborator. d. Polytechnikums.

---

[1]) Man kann die Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks umgehen, indem man dasselbe mit Phosphorwolframsäure ausfällt und die Filtrate für die Asparagin- und Glutaminbestimmung verwendet. Um das Ammoniak auszufällen, muss man aber einen starken Ueberschuss von Phosphorwolframsäure zusetzen. Diesen Ueberschuss muss man später (durch Ausfällung mittelst Barytwassers oder dergl.) wieder aus den Versuchsflüssigkeiten entfernen; dabei erhält man starke Niederschläge und, wenn man letztere auswäscht, stark verdünnte Flüssigkeiten; die Ausführung der Asparagin- und Glutaminbestimmung wird in Folge davon weit umständlicher.

Untersuchungen über den Uebergang der arsenigen Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand;

von

Clemens Winkler.

Die amorphe arsenige Säure, wie sie durch fortgesetztes Erhitzen des Arsenmehls bis nahe zum Verflüchtigungspunkt im Grossen gewonnen und unter der Bezeichnung „weisses Arsenglas“ in den Handel gebracht wird, erleidet bekanntlich bei längerer Aufbewahrung eine eigenthümliche und auffallende Veränderung. Ursprünglich klar und durchsichtig wie Glas, dabei hart, spröde, unter dem Hammer splitternd und scharfkantige Stücke von ausgeprägt muscheligem Bruch liefernd, beginnt sie bald, sich milchweiss zu trüben, und verwandelt sich im Laufe der Zeit, unbeschadet der äusseren Gestaltung der Stücke, in ein weisses, undurchsichtiges Email, welches so weich und mürbe ist, dass man es mit Leichtigkeit zu Pulver zerreiben kann. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Pulver zahlreiche Octaëderflächen: das amorphe Arsenglas ist in regulär krystallisirte arsenige Säure übergegangen und mit dieser Umwandlung haben auch specifisches Gewicht und Löslichkeit eine Veränderung erfahren.

Die neueren Lehr- und Handbücher der Chemie verzeichnen den allmählichen Uebergang der durchsichtigen, glasigen, arsenigen Säure in die opake, krystallinische als eine bestehende Thatsache, ohne eine Erklärung dafür zu geben, scheinbar unter der stillschweigenden Voraussetzung, dass es sich dabei um einen rein physikalischen Act, um eine freiwillige, moleculare Umlagerung handele, die sich, ähnlich wie der Uebergang des prismatischen in den octaëdrischen Schwefel, ohne äusseren Anlass, insbesondere ohne Vermittelung einer anderen Substanz, vollziehe. Eine derartige Annahme ist jedoch nicht statthaft, denn es sprechen nicht allein die den Umwandlungsvorgang begleitenden Erscheinungen gegen dieselbe, sondern es werden auch die in

Nachstehendem niedergelegten Wahrnehmungen zeigen, dass das Trübewerden des Arsenglases die Folge äusserer Einflüsse ist. Ja, noch mehr: das Wesen des in Rede stehenden Umwandlungsvorganges ist in früherer Zeit der Hauptsache nach bereits erkannt worden, aber die Angaben, die sich darüber in der älteren Literatur vorfinden, haben später ungenügende Berücksichtigung erfahren und sind in Folge dessen halb in Vergessenheit gerathen.

Dass die Amorphie des Arsenglases eine thatsächliche und nicht etwa nur eine scheinbare ist, wurde durch mikroskopische Untersuchungen, welche die Herren Prof. Dr. A. Stelzner und Docent Dr. P. Mann hierselbst an durchsichtigen Splittern, wie an einem unter Anwendung von Petroleum hergestellten Dünnschliff, vorzunehmen die Güte hatten, zweifellos nachgewiesen. Nicht die mindeste Andeutung von Krystallisation liess sich dabei wahrnehmen, nur war unverkennbar ein eigenthümlicher Spannungszustand vorhanden, dessen Ursache sich unschwer aus den bei der Bildung und Abkühlung des Arsenglases obwaltenden Umständen ableiten lässt. Aber diese Spannung verschwindet beim erneuten Erhitzen des Arsenglases, und gleichzeitig verbreitet sich durch dessen ganze Masse eine rasch fortschreitende Trübung, welche indessen durch weitere Temperatursteigerung bis nahe zum Erweichen des Arsenglases wieder beseitigt werden kann.

Dieses Trübewerden des Arsenglases beim Erhitzen ist bereits von Regnault[1]), und zwar angeblich schon bei 100°, beobachtet, irrthümlicherweise aber mit demjenigen identificirt worden, welches sich bei der Aufbewahrung der arsenigen Säure zu vollziehen pflegt. In Wirklichkeit liegen hier zwei ganz verschiedene Vorgänge vor. Die beim Erhitzen eintretende Trübung erfolgt im Augenblicke und geht sofort durch die ganze Masse des Arsenglases; sie ist, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht mit Krystallbildung verbunden und scheint die Folge einer Veränderung in der

[1]) Regnault, Ann. Chim. Phys. 76, 144.

Anordnung der Moleküle zu sein, welche sich an die Aufhebung des dem Arsenglas eigenen Spannungszustandes knüpft.

Dagegen ist die Trübung, welche das Arsenglas beim Aufbewahren erleidet, eine allmähliche. An der Aussenfläche der Stücke, sowie in deren meist concentrisch angeordneten Haarrissen beginnend, tritt sie anfangs als gleichmässiger äusserlicher Hauch, sowie, den Kluftflächen entsprechend, in Gestalt einer parallelen Streifung auf, stetig, aber so langsam von aussen nach innen vorschreitend, dass es bei Stücken von Faustgrösse mehrerer Jahre Zeit bedarf, bevor die Umwandlung sich bis in den Kern hinein vollzogen hat. Die Umwandlung selbst aber besteht im Uebergange der amorphen arsenigen Säure in die krystallisirte, in der Entstehung eines trüben, mürben Haufwerks von mikroskopisch kleinen Octaëdern.

Dass es sich im letzteren Falle nicht um eine freiwillige moleculare Umbildung handelt, kann bei näherer Betrachtung keinem Zweifel unterliegen. Ist es doch zu augenscheinlich, dass die Trübung allenthalben da beginnt, wo die äussere Luft Zutritt findet, und wenn schon Klaproth[1]) die Ansicht ausgesprochen hat, dass die Belegung der glasigen arsenigen Säure mit einem weissen, undurchsichtigen Ueberzuge der Einwirkung der Luft zuzuschreiben sei, so findet diese Vermuthung thatsächliche Bestätigung in dem Umstande, dass Witterung, Art und Ort der Aufbewahrung, grössere oder geringere Dichtigkeit des Verschlusses von Einfluss auf die Zeitdauer der Umwandlung sind.

Man weiss aber ferner bereits seit dem Jahre 1824, dass nicht die Luft als solche verändernd auf das Arsenglas einwirkt, sondern dass ihr Gehalt an Wasserdampf es ist, welcher das Trübewerden herbeiführt. W. Krüger[2]) bewahrte damals Stücke von Arsenglas vergleichsweise unter einer durch Quecksilber und einer durch Wasser abgesperrten, Luft enthaltenden Glasglocke fünf Wochen lang auf und constatirte dabei, dass die Umwandlung nur innerhalb der

[1]) Klaproth, Beiträge VI, S. 228.
[2]) W. Krüger, Kastner's Archiv 2, 473.

feuchten Atmosphäre eintrat, doch glaubte er aus der beobachteten, 6,1 Proc. betragenden Gewichtszunahme auf die Bildung eines Hydrates schliessen zu müssen. Später hat H. Rose[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass das Arsenglas bei der Aufbewahrung unter vollkommenem Luftabschluss unverändert bleibt, wie denn auch eine Mittheilung von Pereira[2]) vorliegt, der zufolge glasige arsenige Säure, welche sich in einer geschlossenen Röhre befand, nach Ablauf von zwei Jahren keine Veränderung erlitten hatte. Christison[3]) macht endlich die Angabe, dass Arsenglas auch bei der Aufbewahrung unter Wasser innerhalb eines Zeitraums von sechs Jahren keine Veränderung erlitten habe, und H. Rose (a. a. O.) bestätigt dies sowohl für Wasser, wie für Alkohol. Wie sich unten zeigen wird, vermag ich die Richtigkeit dieser letzteren Wahrnehmung nur in sehr beschränktem Maasse zuzugeben.

Durch das dankenswerthe Entgegenkommen des zeitherigen Leiters der Arsenikfabrikation auf Muldner Hütten, des Herrn Hüttenmeisters Thiele, in den Stand gesetzt, mit stets frischem Material operiren zu können, unternahm ich es, die Bedingungen genauer festzustellen, unter welchen die Umwandlung der amorphen arsenigen Säure in die krystallinische sich vollzieht. Zunächst galt es, zu ermitteln, in welchem Grade der Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder sonst eines Gases seine Einwirkung auf die amorphe arsenige Säure geltend macht, und es wurde deshalb frisch bereitetes, dem Ofen noch warm entnommenes Arsenglas in klaren, durchsichtigen Stücken von durchschnittlich 5 Grm. Gewicht unter verschiedenen Verhältnissen, aber im gleichen Raume, einem heizbaren, fast stets auf Mitteltemperatur erhaltenen Zimmer, vom 4. December 1882 bis zum 11. März 1884, also etwa fünfzehn Monate lang, aufbewahrt. Dabei ergab sich nun Folgendes:

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. 52, 455.

[2]) Pereira, Muspratt-Kerl-Stohmann, techn. Chem. 3. Aufl. 1, 850.

[3]) Christison, Pogg. Ann. 36, 494.

1) Aufbewahrung in der Luftleere.

Das Arsenglas wurde in eine einseitig geschlossene Glasröhre gebracht, diese hierauf am anderen Ende ausgezogen, luftleer gepumpt und abgeschmolzen. Die durchsichtigen Stücke erlitten nicht die mindeste Trübung und haben auch bis heute — nach Ablauf von $2^1/_3$ Jahren — keine Veränderung erfahren.

2) Aufbewahrung in trocknen Gasen.

A. Das Arsenglas wurde, wie bei 1, in Glasröhren gebracht, diese nach dem Auspumpen ihres Luftinhaltes mit dem betreffenden, durch Phosphorsäureanhydrid getrockneten Gase gefüllt und schliesslich zugeschmolzen. Die Füllung bestand aus:

a. Luft,
b. Wasserstoff,
c. Kohlensäure.

In allen Fällen blieb das Arsenglas während der Versuchsdauer und bis zum heutigen Tage gänzlich unverändert.

B. In gleicher Weise und während desselben Zeitraumes wurde ein Arsenglas der Aufbewahrung in trockner Luft unterworfen, welches bereits neun Monate lang in Umwandlung begriffen gewesen und dessen glasiger Kern durch Zerschlagen der Stücke blosgelegt worden war. Es ergab sich, dass vom Augenblicke des Einschmelzens ab die Umwandlung aufhörte.

C. Der nämliche Versuch mit völlig umgewandelter arseniger Säure vorgenommen, zeigte, wie zu erwarten war, dass diese ihr porzellanartiges Aeussere beibehielt, überhaupt keinerlei Veränderung erlitt.

3) Aufbewahrung in Luft von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt.

Als Aufbewahrungsgefässe dienten Exsiccatoren mit aufgeschliffenem und gefettetem Deckel, welche in zweckentsprechender Weise beschickt wurden. Das Arsenglas wurde in Stücken von mehreren Grammen Gewicht auf

offenem Uhrglase der Luft, die man darauf einwirken lassen wollte, dargeboten; zu jedem Versuche dienten ungefähr 30 Grm. desselben, und sein Gewicht wurde zu Anfang, inmitten und am Ende eines jeden Versuchs genau bestimmt.

A. Aufbewahrung in durch Phosphorsäureanhydrid getrockneter Luft.

Das Arsenglas zeigte keinerlei Veränderung und behielt bis auf einen leisen, zweifelhaften Hauch von Trübung seine Durchsichtigkeit bei.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,0047 Proc.
„ „ 15 „ 0,0047 „

B. Aufbewahrung in durch concentrirte Schwefelsäure getrockneter Luft.

Das Arsenglas erlitt nach und nach eine sehr schwache, offenbar nur oberflächliche, theilweise in parallelen Streifen auftretende Trübung, blieb aber in der Hauptsache unverändert.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,0152 Proc.
„ „ 15 „ 0,0202 „

C. Aufbewahrung in durch entwässertes Chlorcalcium getrockneter Luft.

Die eintretende Veränderung glich der unter B beschriebenen, nur trat die parallele Streifung deutlicher hervor.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,0156 Proc.
„ „ 15 „ 0,0234 „

D. Aufbewahrung in freier Luft.

Die Aufbewahrung erfolgte nicht im Exsiccator, sondern auf offenem, nur mit einem Papierschirm bedeckten Uhrglase. Die Trübung wurde nach Ablauf von etwa einer Woche in ihren ersten Anfängen bemerkbar und nahm dann stetig zu. Bei Beendigung des Versuchs hatte sich die Umwandlung bis auf einen kleinen, glasig gebliebenen Kern vollzogen.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,1156 Proc.
„ „ 15 „ 0,2009 „

E. Aufbewahrung in mit Wasserdampf gesättigter Luft.

Der Boden des Exsiccators war mit einer Schicht Wasser bedeckt. Nach 3—4 Tagen begann die Trübung schwach,

aber deutlich hervorzutreten, bei Beendigung des Versuchs erwies sich die Umwandlung als eine totale.

Gewichtszunahme nach 7 Monaten 0,2109 Proc.
„ „ 15 „ 0,3315 „

Aus den vorstehenden Versuchen geht nicht allein mit Bestimmtheit hervor, dass die Umwandlung der glasigen in die porzellanartige arsenige Säure einzig und allein durch den Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre bewirkt wird, sondern es wird durch sie auch dargethan, dass schon sehr geringe Wasserdampfmengen ausreichen, um dieselbe wenigstens oberflächlich herbeizuführen. Selbst die Trocknung der Luft durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium reicht nicht aus, die Trübung gänzlich zu verhindern, unbedingten Schutz gewährt nur der hermetische Abschluss durch Einschmelzen. Es ergiebt sich hieraus der praktische Wink, dass man das Arsenglas in Blechbüchsen einzulöthen haben würde, wenn es darauf ankommen sollte, ihm für die Zwecke des Handels die ursprüngliche Beschaffenheit zu erhalten. Uebrigens kann hinzugefügt werden, dass auch die Aufbewahrung des frisch dargestellten Arsenglases an einem warmen, trocknen Orte dem Trübewerden desselben sehr wirksam vorbeugt, weil sie die Möglichkeit einer Bethauung ausschliesst; ja es ist wahrscheinlich, dass das Arsenglas selbst in einer Atmosphäre von reinem Wasserdampf seine glasige Beschaffenheit beibehalten würde, so lange die Temperatur nicht unter den Siedepunkt des Wassers sinkt. Denn nur im tropfbarflüssigen Zustande kann das Wasser lösende Wirkung auf die arsenige Säure ausüben und damit deren Uebergang in den krystallinischen Zustand vermitteln.

Ein bemerkenswerthes Ergebniss der vorstehend aufgeführten Versuche ist ferner, dass das Arsenglas mit seinem Uebergange in den email-ähnlichen Zustand eine geringe Gewichtszunahme erfährt, welche augenscheinlich im Verhältniss zum Grade der eingetretenen Trübung steht. Drückt man diese Gewichtszunahme nicht, wie oben geschehen, in Procenten, sondern der besseren Uebersicht halber in grösseren Verhältnisszahlen aus, derart, dass man die höchste Gewichtszunahme, welche (bei Vers. 3) erreicht worden ist,

= 100 setzt, so ergiebt sich, dass das Gewicht des Arsenglases sich innerhalb eines Zeitraumes von 15 Monaten vermehrte bei der Aufbewahrung

über	Phosphorsäureanhydrid	um	1,4 Gew.-Thle.
„	Schwefelsäure	„	6,0 „
„	Chlorcalcium	„	7,0 „
in freier Luft		„	60,6 „
„	mit Wasserdampf gesättigter Luft	„	100,0 „

Dass diese Gewichtszunahme, die auch von W. Krüger schon bemerkt, aber viel zu hoch bestimmt worden ist, auf einer Wasseraufnahme seitens der arsenigen Säure zurückzuführen ist, kann nicht bezweifelt werden, indessen lässt sich wohl nur eine hygroskopische Wirkung der durch den Umwandlungsprocess aufgelockerten Substanz, nicht aber eine wirkliche chemische Bindung von Wasser durch dieselbe annehmen. Immerhin bleibt es befremdlich, dass sich die Gewichtszunahme, welche das Arsenglas bei seiner Umwandlung innerhalb einer mit Wasserdampf gesättigten Luft erlitten hatte (Vers. 3, E), bei hinterheriger fünftägiger Aufbewahrung desselben über Phosphorsäureanhydrid nur um 21,6 Proc. bei fortgesetztem Erhitzen auf 110° um 41,8 Proc. verminderte, ein Rückgang auf das ursprüngliche Gewicht unter diesen Verhältnissen also nicht zu erreichen war.

Mit dem Uebergange der amorphen arsenigen Säure in die krystallinische ist nicht nur eine Veränderung des äusseren Ansehens, sondern auch eine solche des specifischen Gewichts und der Löslichkeit verbunden.

Das specifische Gewicht der arsenigen Säure ist wiederholt, aber, wie es scheint, immer unter Anwendung von Wasser bestimmt worden, was, da dieselbe etwas löslich ist, natürlich einen Fehler in sich schliesst.

Gegenüber den vorhandenen Angaben:

Amorphe arsenige Säure	Octaëdrische arsenige Säure
3,6980 Le Royer u. Dumas,	3,5290 Taylor,
3,7026 Karsten,	3,6120 Clarke,
3,7180 Clarke,	3,6990 Guibourt,
3,7385 Guibourt,	
3,7980 Taylor	

bestimmte ich dasselbe bei der Wägung unter Wasser zu:

Amorphe arsenige Säure	Octaëdrische arsenige Säure
3,7165	3,6283

Um den erwähnten Fehler auszuschliessen, wiederholte ich jedoch die Bestimmung unter Anwendung von Petroleum, welches nicht im mindesten lösend auf die arsenige Säure einwirkt, und zwar wurden die Wägungen mit grösster Sorgfalt im ungeheizten Zimmer bei 12,5° vorgenommen. Die arsenige Säure wurde dabei in kleinen, staubfreien Stücken angewendet, die vorher fünf Monate lang über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt worden waren, die Wägungen selbst erfolgten im Pyknometer unter Anwendung von 4 bis 5 Grm. Substanz.

Auf diese Weise wurde ein geringerer Unterschied in den specifischen Gewichten der glasigen und der emailartigen arsenigen Säure constatirt, und zwar ergaben sich diese für

glasige arsenige Säure	3,6815
emailartige arsenige Säure	3,6461

Ueber die Löslichkeit der amorphen und der krystallisirten arsenigen Säure in Wasser von gewöhnlicher Temperatur finden sich in der Literatur höchst widersprechende Angaben. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, dass die Löslichkeit beider Säuren thatsächlich eine verschiedene ist, dass ferner der Lösungsact bei der einen und der anderen eine verschiedene Zeitdauer beansprucht, und dass sich endlich während des Lösens die Tendenz der amorphen arsenigen Säure, in den krystallinischen Zustand überzugehen, geltend macht. Vielleicht ist auch der Umstand nicht ohne Einfluss, dass die krystallinische arsenige Säure, sofern sie in Pulvergestalt zur Anwendung gelangt, vom Wasser schwierig benetzt wird, was bei gepulvertem Arsenglas nicht der Fall ist. Dafür hat dieses wieder grosse Neigung, zusammenzubacken.

Bussy[1]), welcher sich zuletzt und sehr eingehend mit

[1]) Bussy, Compt. rend. 24, 774.

dem Studium der Löslichkeit der beiden Varietäten der arsenigen Säure beschäftigt hat, stellte dabei fest, dass bei gewöhnlicher Temperatur die glasige Säure sich nicht allein reichlicher, sondern auch weit rascher löse, als die undurchsichtig gewordene; er war es aber auch, der die wichtige Wahrnehmung machte, dass jene innerhalb der Lösung in den krystallinischen Zustand übergehe und infolge dessen theilweise zur Abscheidung gelange. Nach ihm sollen die Anomalien, welche man früher hinsichtlich der Löslichkeit der arsenigen Säure beobachtet hat, ihre Erklärung in dem gleichzeitigen Vorhandensein beider Modificationen in einer und derselben Lösung finden; ja Bussy geht so weit, den etwas sonderbaren Ausspruch zu thun, keine von beiden Arten arseniger Säure habe im strengsten Sinne des Wortes eine ihr eigenthümliche Löslichkeit.

Auch durch mich sind sehr zahlreiche Lösungsversuche mit glasiger und mit emailartiger arseniger Säure angestellt worden, aber die erlangten Ergebnisse sind so abweichende, dass sie völlig werthlos erscheinen. Diese Regellosigkeit drängte zu ganz systematischem Vorgehen, und so ist denn die nachfolgende Doppelreihe von Versuchen entstanden, durch welche in die Lösungsverhältnisse der arsenigen Säure die gewünschte Klarheit gebracht wird.

Die zu diesen Versuchen verwendete arsenige Säure besass nicht Pulverform, sondern den Gehalt kleiner, staubfreier Stücke. Mit diesen füllte man eine Reihe gewöhnlicher Probircylinder, fügte soviel Wasser zu, dass die Stückchen der arsenigen Säure nicht ganz davon bedeckt wurden, das Wasser sich mithin allenthalben in Berührung mit der zu lösenden Substanz befand, verschloss die Gläser mit dichten Pfropfen und liess sie, so vorgerichtet, verschieden lange in demselben Raume stehen. Wenn die Versuchszeit um war, wurde die gebildete Lösung durch ein trocknes Filter in ein Wägegläschen abgegossen, gewogen und ihr Gehalt an arseniger Säure durch Titriren mit Jodlösung bestimmt.

Bei allen diesen Versuchen machte man nun die Beobachtung, dass der Flüssigkeitsinhalt der mit Arsenglas be-

schickten Probircylinder nach einiger Zeit, und zwar regelmässig vom nächsten Tage ab, kleine Octaëder an die Glaswandung absetzte, während die Lösung der emailartigen arsenigen Säure keine solche Abscheidung lieferte, sondern vollkommen unverändert blieb. Es fand also ein sichtbarer Uebergang der amorphen in die krystallisirte arsenige Säure statt und dieser tritt denn auch bei der nachfolgenden, die erhaltenen Ergebnisse umfassenden Zahlenzusammenstellung deutlich zu Tage.

In verschiedenen Zeiträumen lösten je 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur:

	a. Glasige arsenige Säure		b. Emailart. arsenige Säure		Verhältniss a : b
1 Stunde	1,589 Thle.	Kein Krystallabsatz	0,023 Thle.	Kein Krystallabsatz	69,08 : 1
3 Stunden	2,356 „		0,088 „		26,77 : 1
6 „	3,666 „		0,353 „		10,38 : 1
12 „	3,361 „	Krystallabsatz	0,364 „		9,23 : 1
24 „ (1 Tag)	3,306 „		0,956 „		3,45 : 1
2 Tagen	2,629 „		1,627 „		1,61 : 1
4 „	2,429 „		1,814 „		1,38 : 1
7 (1 Woche)	1,763 „		1,673 „		1,05 : 1
3 Wochen	1,713 „		1,776 „		0,96 : 1
2¼ Jahren	1,707 „		1,712 „		0,99 : 1

Wie hieraus ersichtlich wird, nimmt bei der amorphen arsenigen Säure der Gehalt der wässrigen Lösung anfänglich sehr rasch zu, erreicht nach sechs Stunden seinen Höhepunkt und sinkt dann allmählich in Folge des Ueberganges der amorphen in die krystallisirte Säure, welche letztere theilweise zur Abscheidung gelangt. Nach Ablauf einer Woche ist die Umwandlung nahezu beendet. Dagegen schreitet die Lösung der emailartigen, also bereits krystallinischen arsenigen Säure langsam, aber gleichmässig vorwärts und nach etwa vier Tagen ist Sättigung eingetreten. Die anfängliche Verschiedenheit in der Löslichkeit der beiden arsenigen Säuren, sowie der allmählich eintretende Ausgleich, hervorgerufen durch den Uebergang der amorphen in die krystallinische Varietät, werden auch recht deutlich ersichtlich aus der vorstehend aufgeführten zweiten Zahlenreihe, welche das Quantitätsverhältniss darstellt, nach welchem amorphe und

krystallinische arsenige Säure in gleichen Zeiten von Wasser von mittlerer Temperatur aufgenommen werden und welche an Stelle einer hier nicht gut wiederzugebenden graphischen Darstellung treten möge. Im Ganzen lässt sich aus den gefundenen Maximalgehalten schliessen, dass 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur ungefähr

3,7 Thle. amorphe arsenige Säure,
1,7 „ krystallinische arsenige Säure

zu lösen vermögen.

Wenn man nun erwägt, dass das Streben, in gelösten Zustand überzugehen, der amorphen arsenigen Säure in ungleich höherem Grade zukommt, als der krystallinischen, wenn man ferner in Berücksichtigung zieht, dass die Lösung des Arsenglases in kurzer Zeit Krystalle von octaëdrischer arseniger Säure abzusetzen beginnt, selbst dann, wenn keine Concentration durch Wasserverdunstung eintritt, so gelangt man von selbst zu einer ungezwungenen Erklärung des am Arsenglas zu beobachtenden Umwandlungsprocesses. Auf das der freien Luft dargebotene Arsenglas wird sich bei jeder geeigneten Temperaturveränderung Wasser in Gestalt eines Thaubeschlags absetzen, und, selbst wenn dieser unendlich dünn sein sollte, eine geringe Menge arseniger Säure in Lösung überführen. Die gebildete Lösung gelangt aber nach kurzer Zeit zur Auskrystallisation, erleidet also eine Gehaltsverminderung und in Folge davon vermag sie ihre lösende Wirkung auf eine neue darunter liegende Schicht Arsenglas auszuüben, auch diese in krystallisirte arsenige Säure umwandelnd. So wird im Laufe der Zeit Schicht um Schicht von der Einwirkung des Lösungsmittels ergriffen, bis die Umbildung sich bis in den Kern hinein vollzogen hat. Es besteht eben, der höheren Löslichkeit entsprechend, zwischen Wasser und amorpher arseniger Säure ein grösseres Annäherungsbestreben, als zwischen Wasser und krystallisirter arseniger Säure, und hieraus, wie aus der mit der Umwandlung verbundenen Dichtigkeitsverminderung, wird es erklärlich, dass die auf ein Stück Arsenglas abgesetzten Thaubeschläge allmählich bis in dessen Innerstes vorzudringen im Stande sind.

Ueberaus anschaulich wird der Uebergang des Arsenglases in krystallisirte arsenige Säure, wenn man Stücke des ersteren unter vollständiger Bedeckung mit Wasser längere Zeit bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Glasrohre liegen lässt. Schon nach einigen Stunden beginnt das klare, durchsichtige Arsenglas sich schwach zu trüben, am nächsten Tage ist es mattweiss geworden und die Wandungen der Glasröhre beginnen sich mit kleinen Octaëdern zu besetzen, welche jedoch im Laufe der Zeit wieder verschwinden. Eigentlich emailartiges Ansehen erhält das Arsenglas unter solchen Verhältnissen nicht, selbst nach $2^1/_4$ jähr. Aufbewahrung war solches nicht zu bemerken; als aber nach Ablauf dieser Zeit das Rohr geöffnet wurde, zeigten sich die Stücke bis in's Innere hinein in eine reiche Krystallisation von wohl ausgebildeten, mit blossem Auge deutlich erkennbaren Octaëdern umgewandelt, welche weiss und glänzend erschienen und sich häufig zu deutlichen Drusen angeordnet hatten. Die nämlichen Erscheinungen traten ein bei der Aufbewahrung des Arsenglases unter einer kalt gesättigten Lösung von arseniger Säure, doch waren die gebildeten Octaëder weit kleiner, als die bei Anwendung von Wasser erhaltenen. Diese nicht nur an einzelnen, sondern an mehreren Röhrenfüllungen gemachte Wahrnehmung widerspricht den von Christison und H. Rose gemachten Angaben, welche übereinstimmend dahin lauten, dass Arsenglas bei der Aufbewahrung unter Wasser keine Veränderung erleide.

Gleiches soll nach H. Rose auch bei der Aufbewahrung unter Alkohol der Fall sein, was ich ebenfalls nicht zu bestätigen vermag. Als Arsenglas mit absolutem Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und $2^1/_4$ Jahre hindurch darunter aufbewahrt wurde, trat bis zum nächsten Tage sehr schwache, offenbar nur oberflächliche Trübung ein, und ein Uebergang in den emailartigen Zustand war auch während der ganzen Dauer des Versuchs nicht zu bemerken. In Wirklichkeit aber zeigten sich schliesslich die Stücke mit einer dichten, schimmernden Krystallkruste überzogen, so dass sie förmlich candirt erschienen. Der solchergestalt eingehüllte Kern bestand aus amorph gebliebener arseniger Säure und zeigte

unter der Flüssigkeit keine, im trocknen Zustande nur schwache Trübung. Auch die Wandung der Glasröhre war in diesem Falle mit einer dünnen Krystallschicht überzogen.

Bei der Aufbewahrung des Arsenglases unter Aether trat die oberflächliche Trübung beträchtlich langsamer ein, im Uebrigen aber war das Ergebniss dasselbe, wie bei der Aufbewahrung unter Alkohol.

Schwefelkohlenstoff endlich schien auf das Arsenglas wenig einzuwirken. Die Stücke nahmen eine blassröthliche Färbung an, behielten aber ihre Durchsichtigkeit bei; erst nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit ergab sich, dass sie eine durch ihre ganze Masse gehende Veränderung erfahren und sich in eine trübe, mürbe Substanz umgewandelt hatten. Krystallisation konnte nicht, oder doch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Im Verlaufe von $2^1/_4$ Jahren hatten je 100 Thle. der hier in Anwendung gekommenen Flüssigkeiten an arseniger Säure aufgenommen:

Wasser	1,707 Thle.
Lösung von arseniger Säure	1,709 „
Alkohol	0,446 „
Aether	0,454 „
Schwefelkohlenstoff	0,001 „

In siedendem Wasser ist sowohl die glasige wie die emailartige arsenige Säure weitaus löslicher, als in kaltem. Bussy (a. a. O.) giebt an, dass 100 Thle. Wasser bei Siedhitze von einer jeden 11 Thle. aufnähmen; mir wollte es nicht gelingen, solche Uebereinstimmung zu erreichen, immer ergab sich für die krystallisirte arsenige Säure eine geringere Löslichkeit, wie für die amorphe, vielleicht weil das Kochen nicht lange genug fortgesetzt wurde. Die Lösungsversuche wurden unter ganz gleichartigen Verhältnissen in Kochflaschen mit Rückflusskühler angestellt, und die arsenige Säure dabei in Form kleiner Stücke angewendet; die Probenahme erfolgte durch Aufsaugen eines Theils der siedenden Flüssigkeit in einer Glaskugel mit zwei langen capillaren Rohransätzen, die vorher angewärmt worden war und deren Enden nach geschehener Füllung sofort zugeschmolzen wurden.

Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der gefüllten Kugel bestimmt, worauf man dieselbe zerbrach, die Menge der arsenigen Säure durch Titriren ermittelte und die Glasscherben zurückwog. Es ergab sich auf diese Weise, dass 100 Thle. Wasser bei der Siedetemperatur von ungefähr 101° gelöst hatten:

	glasige arsenige Säure	emailartige arsenige Säure
nach 3stündigem Kochen	11,460 Thle.	10,140 Thle.
„ 12 „ „	11,856 „	10,176 „

Bussy nimmt an, dass die undurchsichtige Säure bei längerem Kochen mit Wasser in die glasige übergehe; ich möchte meinen, dass das Gegentheil stattfinde. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass Wärme das Krystallinischwerden der arsenigen Säure befördert. Taucht man ein Stück Arsenglas in siedendes Wasser, so treten nach einiger Zeit grosse Octaëderflächen hervor, und indem der Lösungsprocess fortschreitet, glaubt man aus der amorphen Masse deutlich ausgebildete Octaëder förmlich herauswachsen zu sehen. Die so entstehenden Krystalle können eine namhafte Grösse erlangen, und eine Kantenlänge von mehreren Millimetern ist mehrfach beobachtet worden.

Es ist dieses Hervortreten der Krystalle so auffallend, dass man im ersten Augenblicke versucht sein könnte, zu glauben, das Arsenglas erscheine nur äusserlich amorph, sei aber in Wirklichkeit durch und durch krystallinisch; erst die mikroskopische Untersuchung und das nähere Studium der Umwandlung, welche die amorphe arsenige Säure innerhalb ihrer Lösung zu erleiden vermag, führten auf die richtige Deutung der merkwürdigen Erscheinung. Versuche, die dahin abzielten, die Löslichkeit der amorphen und der krystallinischen arsenigen Säure bei verschiedenen, zwischen 0° und 100° liegenden Temperaturen festzustellen, um womöglich den Einfluss, welchen die Wärme auf den Umwandlungsvorgang ausübt, kennen zu lernen, stiessen auf praktische Schwierigkeiten, und da die Constanz der erhaltenen Resultate sehr zu wünschen übrig lässt, so möge ein näheres Eingehen auf dieselben unterbleiben.

Freiberg, Laborat. d. Königl. Bergakademie, März 1885.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

V. Ueber die Sulfatopurpureokobaltsalze.

Bisher hat man nur von einbasischen Säuren Purpureosalze gekannt, und trotz verschiedener Versuche war es auch mir nicht gelungen, solche Salze von mehrbasischen Säuren zu erhalten. Allerdings beschreiben Gibbs und Genth in ihrer ersten Abhandlung über Kobaltbasen[1]) ein saures Purpureosulfat; diese Auffassung des Salzes hat aber Gibbs selbst später[2]) verlassen und betrachtet es als ein saures Roseosulfat. In meiner ersten Abhandlung über Kobaltammoniaksalze[3]) wies ich nun noch ausführlich nach, dass ein solches Salz gar nicht erhalten wird, wenn man, wie es Gibbs und Genth vorschreiben, Chloropurpureokobaltchlorid mit Vitriolöl anrührt und, nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, mit Wasser verdünnt, indem man so immer nach Umständen saures oder normales Chloropurpureosulfat erhält. Aber später habe ich gefunden, dass man bei passender Behandlung des Chloropurpureochlorids mit conc. Schwefelsäure in der Wärme in der That ein Salz von der von Gibbs und Genth angegebenen Zusammensetzung:

$$(Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}.2SO_4\\.2SO_4H\end{matrix}, 4H_2O$$

erhält, und bei genauerer Untersuchung hat es sich gezeigt, dass dasselbe wirklich ein saures Sulfatopurpureokobaltsulfat darstellt.

Weil aber die Schwefelsäure zweibasisch und die dem Radical des Purpureosalzes gehörende elektronegative Atom-

[1]) Researches S. 31.

[2]) Proceed. Amer. Acad. 11, 14 (1876).

[3]) Dies. Journ. [2] 18, 210—214.

gruppe somit zweiwerthig ist, ist dieselbe nicht nur, wie in dem Chloropurpureochlorid, mit dem Kobalt, sondern zugleich mit Kobalt und fünfwerthigem Stickstoff verbunden, ganz wie in dem von Cleve[1]) dargestellten Sulfatohydroxylo-Platindiammoniumbromid:

$$Pt\begin{cases} O \\ H_3N.H_3N.O \\ H_3N.H_3N.Br \\ OH \end{cases}\Big|\,SO_2 \quad , 2H_2O,$$

wie es Blomstrand[2]) so schön entwickelt hat.

Dass das in Frage stehende Kobaltsalz eine entsprechende Constitution:

$$Co_2\begin{cases} O \\ H_3N.H_3N.O \end{cases}\Big\}SO_2$$
$$H_3N.H_3N.H_3N.O.SO_2.OH$$
$$H_3N.H_3N.H_3N.O.SO_2.OH$$
$$\begin{cases} H_3N.H_3N.O \\ O \end{cases}\Big\}SO_2$$

hat, geht aus folgender Untersuchung bestimmt hervor, deren wichtigste Punkte ich hier kurz anticipiren will.

Das Salz reagirt stark sauer; fällt man aber die wässerige Lösung mit Weingeist, so geht $^1/_4$ der Säure in Lösung, und es scheidet sich ein neutrales Salz, $(Co_2, 10NH_3).3SO_4$, ab. Hieraus kann jedoch nicht mehr geschlossen werden, als dass das Salz sauer ist; es konnte hiernach sowohl obige Constitution haben, als:

$$SO_4.(Co_2, 10NH_3)\begin{cases} SO_4 \\ .2SO_4H \end{cases}$$

sein. Aber mit Wasserstoffplatinchlorid liefert es ein Doppelsalz, welches $(SO_4)_2.(Co_2, 10NH_3).PtCl_6$ enthält. Da nun dieses Salz sowohl aus dem sauren Sulfate mit Wasserstoffplatinchlorid, wie aus dem neutralen mit Natriumplatinchlorid erhalten wird, so folgt, dass die Base zweisäurig und nicht viersäurig ist. Ferner liefert die Lösung des sauren Sulfats

[1]) Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 7, No. 6 (1868).
[2]) Chemie d. Jetztzeit, S. 407.

mit Ammoniumnitrat sogleich ein krystallinisches Nitrat, $(SO_4)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . 2\,NO_3$, dessen Zusammensetzung zu derselben Schlussfolgerung führt. Da nun die Lösung dieses Nitrats nicht durch Bariumchlorid in der Kälte gefällt wird, so müssen $2\,SO_4$ dem Radicale angehören. Allerdings wäre hiermit auch eine Constitution vereinbar, wie sie durch folgendes Symbol ausgedrückt wird:

$$Co_2 \begin{cases} O \\ O \end{cases} SO_2$$
$$Co_2 \begin{cases} H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . O \\ H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . H_3N . O \end{cases} SO_2 .$$
$$Co_2 \begin{cases} O \\ O \end{cases} SO_2$$

Nun scheidet das Salz aber schon beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure fast jede Spur Kobalt als Chloropurpureochlorid ab; durch Kochen mit verdünntem Ammoniak geht es leicht in basisches Roseosalz über; so auch beim kalten Behandeln des (mit dem Sulfatonitrat analog zusammengesetzten) Sulfatobromids mit Silberoxyd und Wasser. Ja schon bei längerem Stehen der wässrigen Lösung des normalen Sulfatosulfats geht dieses Salz in Roseosulfat über. Es wird somit gar kein Grund vorhanden sein, eine von den Chloropurpureo- und Roseosalzen so abweichende Constitution anzunehmen, und zwar um so weniger, als wir in dem Umstande, dass die Schwefelsäure zweibasisch ist, eine hinreichende Erklärung jener eigenthümlichen Constitution eines Purpureosalzes und in Cleve's oben erwähnten Platinsalzen einen ganz analogen Fall haben.

Saures Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . 2\,SO_4H, 4\,H_2O$.

Zur Darstellung rührt man 20 Grm. Chloropurpureokobaltchlorid mit 72 Grm. conc. Schwefelsäure in einer Porcellanschale zusammen. Die Schwefelsäure wird in Antheilen zugesetzt, um zu starkes Aufschäumen in Folge der Chlorwasserstoffentwicklung zu vermeiden. Wenn letztere aufgehört, enthält die ölige Masse alles Kobalt als Chloropur-

pureosulfat; die Schale wird jetzt etwa 4 Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt, wo das Chlorosulfat sein Chlor als Chlorwasserstoff abgiebt; dann verdünnt man mit Wasser und dampft auf dem Wasserbade ein, bis nichts mehr weggeht, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas um, verdünnt sie mit 2 Vol. Wasser und filtrirt, wenn nöthig, so schnell wie möglich. Während eintägigem Stehen scheidet sich dann das gesuchte Salz in reichlicher Menge ab als glänzende rectanguläre Krystalltafeln von eigenthümlicher violettrother Farbe. Nach Decantation der stark gefärbten Mutterlauge werden die Krystalle auf einem mit einem kleinen Filter von feinmaschigem Platindrahtnetz versehenen Trichter trocken gesogen, dann mit Weingeist von 95° T. auf die beim sauren Roseosulfat[1]) angegebene Weise behandelt und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 16 Grm. Aus der Mutterlauge kann bisweilen beim Zusatz von $^1/_3$ Vol. Weingeist etwas mehr Salz gewonnen werden. Das Filtrat von letzterem scheidet auf Zusatz von einem Volum Weingeist (Waschflüssigkeit) fast reines normales Roseokobaltsulfat aus, während noch vorhandenes Sulfatosulfat gelöst bleibt. Das mit Weingeist von 50° T. säurefrei gewaschene und an der Luft getrocknete Roseosulfat beträgt etwa 6 Grm.

Das saure Sulfatosulfat bildet blanke, rectanguläre Tafeln, bisweilen mit einer oder zwei Ecken abgeschnitten; sie zeigen einen schönen Dichroismus: ∥ violettroth, ⊥ blasschamois. Bei 100° verliert das Salz 3 Mol. Wasser, dann langsam mehr; aber bei 110° leicht alles Wasser ($4\,H_2O$) und dann nichts mehr, selbst nach 12stündigem Verweilen bei dieser Temperatur. Das entwässerte Salz zeigt dieselben Reactionen wie das gewässerte (s. u.).

0,4492 Grm. (lufttr.) gaben bei vorsichtigem Glühen 0,1877 Grm. und nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem Glühen 0,1870 Grm. $CoSO_4$.

0,4000 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5205 Grm. $BaSO_4$.

0,4347 Grm. (desgl.; 2. Darst.) verloren bei 110° 0,0418 Grm. und gaben 0,182 Grm. $CoSO_4$.

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 70.

0,5108 Grm. (desgl.; 3. Darst.) verloren bei 110° 0,0493 Grm. und gaben 0,2092 Grm. $CoSO_4$.

0,5038 Grm. (desgl.) ergaben 0,6340 Grm. $BaSO_4$.

		Rechn.	Gefunden.			Gibbs u. Genth.	
10 N	140	18,76	—	—	—	19,00	—
32 H	32	4,29	—	—	—	—	—
2 Co	118	15,82	15,86	15,93	15,79	15,82	15,86
4 SO_3	320	42,89	43,14	—	43,34	43,19	—
4 O	64	8,58	—	—	—	—	—
4 H_2O	72	9,65	—	9,60	9,65	—	—
	746	100,00					

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass es dasselbe Salz ist, welches Gibbs und Genth untersuchten, und dass es nur die Darstellungsweise ist, welche sie durch einen Zufall nicht richtig beschrieben haben.

Wird das Salz in kaltem Wasser gelöst und etwa vier Tage mit kohlensaurem Baryt unter häufigem Umrühren hingestellt, so erhält man ein schön carmoisinrothes Filtrat, welches alkalisch reagirt und nach Neutralisation mit Säure, wo sich Kohlensäure entwickelt, die Reactionen der Sulfatopurpureosalze zeigt. Nach Kochen mit Natron u. s. w. zeigte es einen Schwefelsäuregehalt von 2,2 Mol. für je ein Mol. angewandtes Salz. Der Ueberschuss rührt von einer geringen Menge normalen Sulfates her, was daraus hervorgeht, dass die Flüssigkeit, nach schwachem Uebersättigen mit Säure, mit Bariumchlorid eine geringe Menge Bariumsulfat abscheidet.

Erwärmt man das Salz einige Zeit mit halb verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, so geht es in Chloropurpureochlorid über, das sich beim Erkalten und Stehenlassen so vollständig abscheidet, dass die oben stehende Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und welches sich durch alle Reactionen als solches erkennen lässt.

In verdünntem Ammon löst sich das saure Sulfatosulfat etwa so leicht wie in Wasser; beim Kochen damit geht es in basisches Roseosulfat über, denn die Lösung liefert jetzt mit concentr. Bromwasserstoffsäure einen Niederschlag von schwefelsäurefreiem Roseobromid, wie leicht durch alle Reactionen zu erkennen ist.

Sonderbar genug ist das Salz in conc. Ammon fast ganz unlöslich, und die Krystalle verändern sich selbst beim Kochen damit nur oberflächlich in normales Sulfat, welches, obwohl in Wasser äusserst leicht löslich, in conc. Ammon fast unlöslich ist.

Das saure Sulfat löst sich in etwa 25 Thln. kaltem Wasser. Die Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung; werden aber jene Säuren im Ueberschuss zugesetzt, so scheidet wenig Weingeist Sulfatopurpureonitrat u. s. w. ab.

Festes Jodkalium fällt sofort und fast vollständig einen orangerothen Niederschlag von langen dünnen Nadeln (Sulfatojodid).

Wasserstoffplatinchlorid fällt nicht sogleich, aber nach einigem Stehen scheiden sich grosse, farrenkrautähnliche Nadeln ab; nach 24 Stunden sind dieselben fast vollständig in einer Druse angesetzt.

Wasserstoffgoldchlorid fällt nicht sogleich; bald scheiden sich jedoch zinnoberrothe Prismen ab, durch ein Doma von etwas unter 90° begrenzt, und schwach dichroïtisch: ‖ braungelb, + heller, fast orangegelb.

Natriumquecksilberchlorid fällt nicht sogleich, sondern nach einigem Stehen grosse, tief zinnoberrothe, rectanguläre, quergestreifte Tafeln, die deutlichen Dichroïsmus (‖ violett, + rothgelb) und sich nach Kochen mit Natron u. s. w. stark schwefelsäurehaltig zeigen.

Ferrocyankalium fällt sofort bräunlich, aber nach einem Augenblick reagirt das Gemisch alkalisch, somit Reduction zu Oxydulsalz.

Natriumdithionat fällt nicht sogleich, sondern nach 24 Stunden finden sich centimeterlange Tafeln abgeschieden, häufig gerade abgeschnitten und dichroïtisch: ‖ violett, + gelbroth. Sie enthalten reichlich Schwefelsäure, jedoch erst nach Kochen mit Natron u. s. w. nachweisbar.

Kaliumdichromat fällt nicht sogleich, sondern nach einigem Stehen tiefrothe Tafeln, nach geraden Winkeln gebrochen, oder Aggregate solcher.

Ammoniumsulfid scheidet sogleich schwarzes Schwefelkobalt ab.

Natriumpyrophosphat, Kobaltidcyankalium, Ammoniumoxalat, Jodkaliumlösung, Kieselflusssäure, gewöhnliches phosphorsaures Natron sind, auch nach 24 Stunden, ohne fällende Wirkung. Da die vier ersteren unter diesen Umständen Roseosulfat fast ganz vollständig fällen, liefern sie ein gutes Mittel, sich von der Reinheit des Sulfatosalzes zu überzeugen.

Normales Sulfatopurpureokobaltsulfat,
$(SO_4)_2 : (Co_2, 10\,NH_3) . SO_4, H_2O$.

Man löst 5 Grm. des sauren Sulfats in etwa 200 Ccm. kalten Wassers und versetzt mit etwa 400 Ccm. Weingeist von 95° T. in Antheilen und unter Umrühren. Hierdurch scheidet sich das normale Sulfat fast vollständig (gef. 3,86 Grm. lufttrocknes Salz; Rechn. 3,98) ab als voluminöser, violettrother, krystallinischer Niederschlag, mit Weingeist unter Saugen von freier Säure zu befreien und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop zeigt es flache, zugespitzte Nadeln, häufig einseitig gezahnt und häufig zu vielerlei Aggregaten verwachsen. Dichroïtisch wie das saure Sulfat, aber (wegen der Dünnheit der Blätter?) viel schwächer. Das lufttrockne Salz verliert nur etwa $^1/_2$ Proc. hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°; die Analyse zeigt jedoch, dass es 1 Mol. Wasser enthält.

0,5198 Grm. (bei 100° getr.) gaben bei vorsichtigem Rösten 0,2709 Grm. $CoSO_4$, welche beim Befeuchten und erneutem schwachen Glühen das Gewicht nicht änderten.

0,5064 Grm. (in Wasser gelöst und wieder mit Weingeist gefällt, bei 100° getr.) lieferten auf dieselbe Weise 0,2644 Grm. und 0,2646 Grm. $CoSO_4$.

0,3931 Grm. ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4672 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	19,86	19,84	19,90
3 SO_3	240	40,40	—	40,82

Das Salz löst sich äusserst leicht in Wasser mit tiefvioletttrother Farbe und vollständig neutraler Reaction. Die etwas verdünnte Lösung giebt genau dieselben Reactionen,

wie das saure Sulfat, besonders auch die sehr charakteristischen mit H_2PtCl_6, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_6$ und $Na_4P_2O_7$. Normales Kaliumchromat fällt weder sogleich noch beim Stehenlassen. Lässt man die fast gesättigte Lösung neben Vitriolöl verdunsten, so scheiden sich allmählich schöne glänzende, dunkelrothe Prismen ab. Dieselben bestehen aber aus gewöhnlichem Roseokobáltsulfat, wie alle Reactionen gezeigt haben. Das Salz lässt sich somit nicht umkrystallisiren.

Sulfatopurpureokobaltnitrat, $(SO_4)_2.(Co_2,10NH_3).2NO_3$.

Zu der klaren Lösung von 5 Grm. saurem Sulfat in in 125 Ccm. kaltem Wasser werden unter Umrühren 12,5 Grm. festes reines Ammoniumnitrat gefügt, worauf sich sofort eine fast vollständige Fällung des Sulfatonitrats zeigt. Dasselbe besteht aus Krystallwarzen, die in Masse dem Nitratopurpureokobaltnitrat ähnlich sehen. Die verhältnissmässig schwach gefärbte Mutterlauge wird scharf abgegossen und die noch rückständige von den Krystallen abgesogen. Letztere werden unter Saugen mit verdünnter Salpetersäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr von Chlorbarium gefällt wird, dann ein paar Mal mit verdünntem Weingeist (60° T.), zuletzt mit Weingeist von 95° T. säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3,70 Grm. (Rechn. 4,05).

Das Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, und das so getrocknete auch nur Spuren, selbst bei 24stündigem Verweilen bei 100°.

0,4130 Grm. (bei 100° getr.) ergaben bei vorsichtigem Rösten 0,2111 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem schwachen Glühen 0,2113 Grm. $CoSO_4$.

0,4824 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Baryt u. s. w. 0,3757 Grm. $BaSO_4$, 26,74 Proc. SO_3 entsprechend, und 0,1870 Grm. $BaSO_4$, 17,99 Proc. N_2O_5 entsprechend.

	Rechnung.		Gefunden.	
$10NH_3$	170	28,14	—	—
$2Co$	118	19,54	19,46	—
$2SO_3$	160	26,49	26,40	26,74
N_2O_5	108	17,88	—	17,99
$3O$	48	7,95	—	—
$(SO_4)_2(Co_2,10NH_3).2NO_3$	604	100,00		

Das Salz ist etwas schwer löslich in kaltem Wasser mit neutraler Reaction. Die kalt gesättigte Lösung hat eine mehr violettrothe Farbe als das trockne Salz. Sie giebt mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure und mit Chlorbarium nicht sogleich einen Niederschlag, beim Stehen in der Kälte eine schwache Trübung, aber beim Kochen reichlichen Niederschlag von Bariumsulfat. Gegen Wasserstoffplatinchlorid, festes Jodkalium und gegen Kaliumdichromat verhält es sich genau wie das saure Sulfat. Mit ein paar Vol. verdünnter Salpetersäure giebt die Lösung erst nach einigem Stehen eine unvollständige, krystallinische Fällung des unveränderten Salzes, welches hier als mikroskopische, kurze, vier- bis sechsseitige Prismen, von einem Doma begrenzt, auftritt.

Sulfatopurpureokobaltbromid, $(SO_4)_2.(Co_2,10NH_3).Br_2$.

Man löst 2 Grm. saures Sulfat in 60 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit einem Gemisch von 10 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure (Siedep. 126°) und 40 Ccm. Wasser, darauf zuerst mit wenig, dann unter Umrühren mit mehr Weingeist, wodurch sich das Salz als loses violettrothes Krystallpulver abscheidet, mit Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen. Ausbeute 1,6 Grm. (Rechn. 1,71). Das so dargestellte Salz erscheint unter dem Mikroskop als sehr dünne, kleine Nadeln. Wird das Salz dagegen aus seiner kalt gesättigten wässrigen Lösung durch halbverdünnte Bromwasserstoffsäure, oder beim Versetzen der etwas verdünnten Lösung des normalen Sulfats zuerst mit Weingeist, so lange sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auflöst, und dann mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure abgeschieden, so wird es in schönen, rectangulären Tafeln von derselben Farbe und demselben Glanz, wie der des sauren Sulfates, auch dichroïtisch (‖ violett, + gelbroth) erhalten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5109 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach Kochen mit Natron ein Filtrat, das in zwei gleiche Hälften getheilt wurde. Die eine gab 0,1504 Grm. AgBr, die andere 0,1900 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.
$2\,SO_3$	160	25,00	25,54
2 Br	160	25,00	25,06

Das Salz ist leichter in kaltem Wasser löslich wie das Nitrat, und zwar mit violettrother Farbe und neutraler Reaction. Silbersalpeter fällt sogleich und reichlich Bromsilber. Dagegen giebt die Lösung keinen Niederschlag mit Chlorbarium und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure; beim Stehen erscheint eine schwache Opalisirung, bei längerem Erhitzen in dem Wasserbade aber ein reichlicher Niederschlag von Bariumsulfat. Kaliumdichromat und Natriumdithionat verhalten sich wie gegen das saure Sulfat. Wasserstoffplatinchlorid fällt nicht sogleich, aber erzeugt beim Stehen ganz ähnliche grosse Krystallaggregate wie mit den vorhergehenden Salzen; jedoch sind sie hier bromhaltig, denn die oben stehende Flüssigkeit erscheint nicht dunkler gefärbt als Wasserstoffplatinchlorid für sich.

Sulfatopurpureokobaltplatinchlorid,
$(SO_4)_2 . (Co_2, 10\,NH_3) . PtCl_6, 2\,H_2O$.

Zur Darstellung löst man 2 Grm. saures Sulfat in 50 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid in 10procentiger Lösung. Sogleich erscheint kein Niederschlag, aber nach kurzer Zeit beginnen sich Krystalle abzuscheiden, deren Menge allmählich zunimmt. Dieselben sind prächtig orangerothe, goldglänzende, oftmals mehrere Centimeter lange, farrenkrautähnliche oder grob gezahnte Aggregate, nicht selten auch mehr oder weniger verzerrte rhombische Tafeln von etwa 68°, so weit es möglich ist, dieselbe zu messen, denn die Seiten sind immer eingebogen. Man wäscht zuerst mit kaltem Wasser, das sehr schwierig löst, dann mit halbverdünntem, zuletzt mit starkem Weingeist und trocknet das Salz an der Luft. Ausbeute 2,25 Grm. (Rechn. 2,46).

Das Salz verliert kaum Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°, enthält aber, wie die Analyse zeigt, 2 Mol. Wasser.

0,5003 Grm. (bei 100° getr.) ergaben beim Rösten 0,273 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl, Abrauchen u. schwachem Glühen 0,2732 Grm. $CoSO_4$ + Pt, woraus 0,1055 Grm. Pt erhalten wurden.

0,5787 Grm. (2. Darst., bei 100° getr.) ergaben auf die nämliche Weise 0,3159 Grm. und 0,3155 Grm. $CoSO_4 + Pt$ und 0,1222 Grm. Pt.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	12,77	12,75	12,73
Pt	195	21,10	21,09	21,12
$2 SO_4$	160	17,30	17,29	17,26
$2 CoSO_4 + Pt$	505	54,63	54,59	54,73

Das Salz ist somit mit Roseokobaltsulfatplatinchlorid[1]) vollständig isomer, unterscheidet sich aber bestimmt davon schon durch das ganz verschiedene Aussehen, sowie durch Bildungs- und Abscheidungsweise. Zudem löst sich das Sulfatopurpureosalz in conc. Salzsäure in der Kälte mit gelbrother Farbe, und die Lösung setzt bei längerem Stehen allmählich Chloropurpureokobaltchlorid ab. Dagegen scheidet das Roseosalz nach wiederholtem Schütteln mit conc. Salzsäure (solange letzteres durch Wasserstoffplatinchlorid noch gelb gefärbt wird) Roseokobaltchlorid, das nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen rein ist, in Wasser leicht löslich und von den gewöhnlichen Reactionen.

Ueberhaupt bieten die Sulfatopurpureosalze zahlreiche Isomerien mit den übrigen Kobaltammoniaksalzen dar. Sieht man von dem Wassergehalt ab, so ist das normale Sulfatosulfat isomer mit Roseokobaltsulfat und mit dem eigenthümlichen Doppelsalz von Tetramin- und Luteokobaltsulfat, welches ich vor Kurzem[2]) beschrieb. Das Sulfatopurpureokobaltnitrat ist isomer mit dem Roseokobaltnitratsulfat und mit dem Nitratopurpureokobaltsulfat. In gleicher Weise ist das Sulfatopurpureobromid isomer mit dem Roseokobaltbromidsulfat und mit dem Bromopurpureokobaltsulfat. Wie leicht und einfach alle diese Isomerien sich aus Blomstrand's Auffassungsweise der Metallammoniakverbindungen erklären, ist ersichtlich.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, 1. März 1885.

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 79.

[2]) Das. S. 76.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Vor einiger Zeit habe ich Modificationen der Methode von Lewis Thomson beschrieben[1]), durch welche dieses Verfahren für exacte Bestimmungen des Wärmewerthes brauchbar gemacht worden ist. Seit jener Publication sind sechs Jahre verflossen, während welcher täglich in meinem Laboratorium Bestimmungen des Wärmewerthes der verschiedensten organischen Substanzen ausgeführt worden sind. Dabei hat sich die Methode, nachdem noch mancherlei kleine, jedoch das Princip derselben nicht alterirende, Verbesserungen angebracht sind, vollständig bewährt. Man erhält immer zuverlässige Resultate, sobald man für ein geeignetes Mischungsverhältniss der Materialien sorgt, durch passende Zusätze von unverbrennlicher Substanz, Bimsteinpulver, die Verbrennungsgeschwindigkeit mässigt, oder sie durch Beigabe von leicht verbrennlichen Körpern von bekanntem Werthe steigert. Wenige, ausserhalb des Calorimeters ausgeführte, Vorversuche belehren über die Menge der zu gebenden Zusätze. Sind letztere richtig gewählt, so verläuft jede Verbrennung gleichmässig und ohne plötzliche stossweise Gasentwicklung.

Der Apparat hat mannigfache Abänderungen erfahren. Zunächst sind alle inneren Theile, soweit sie erhitzt werden, aus Platin gefertigt. Ausser der Patrone[2]), welche ich gleich

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 115.

[2]) Der Platinpatrone sind von Rubner (Münchener Akademie-Berichte 1884. Mathem.-physik. Klasse 2, 366) verschiedene Mängel vorgeworfen worden, die in Wirklichkeit nicht bestehen oder doch mit grösster Leichtigkeit zu umgehen sind. Um diese angeblichen Mängel zu beseitigen, führt Rubner die Verbrennung in dünnwandigen Glascylindern aus, welche durch die Hitze abschmelzen sollen. Bei Glascylindern, welche Hr. Dr. Rubner mir freundlichst zur Disposition stellte, trat ein gleichmässiges Abschmelzen aber nur unter bestimmten Bedingungen, bei sehr hoher Wärmeentwicklung ein. Bei der Ver-

anfangs aus Platin anfertigen liess, ist jetzt auch die Taucherglocke aus Platin construirt, da verschiedene Beobachtungen uns über die Nichtverwendbarkeit des Kupfers belehrt haben. Obgleich äusserlich durch das Calorimeterwasser abgekühlt, wird eine kupferne Taucherglocke doch bei der Verbrennung von flammenden Stoffen angegriffen und liefert falsche Werthe. Das grosse Wassergefäss und das Rührwerk bestehen bei meinem neuesten Calorimeter (No. 4) ebenfalls aus Platin. Doch ist hier die Verwendung dieses theuren Metalls nicht unbedingt nothwendig, sie ist nur erwünscht bei der Verbrennung von sehr stickstoffreichen Substanzen, bei der die Bildung von Salpetersäure nicht ganz auszuschliessen ist.

Als einhüllendes Material, zur Abhaltung der äusseren Wärme, wurde ursprünglich eine Umwickelung mit mehrfachen Lagen von Flanell verwandt, dieses wurde zuerst durch einen starken, mit Kieselguhr gefüllten Mantel ersetzt, der aber auch wieder beseitigt ist, nachdem eine Isolirung durch eine, von einem Wassermantel von 34 Lit. Inhalt begrenzte, doppelte Luftschicht, nach Berthelot's Vorgang[1]), als zweckdienlichstes Mittel erkannt ist.

Zur Entzündung haben wir uns lange eines mit chlorsaurem Kali getränkten, baumwollenen Fadens, trotz mancherlei damit verbundener Unbequemlichkeiten, bedient. Ungleich vereinfacht ist die Zündung und die ganze Arbeit am Apparat jetzt durch Benutzung des galvanischen Glühdrahtes. Zwei, durch eine enge Glasröhre von einander isolirte, Drähte sind, in einem Gummistöpsel verschiebbar, durch die erweiterte Röhre der Taucherglocke geführt und unten durch eine

---

brennung der meisten Körper ist die Wärmeentwicklung hierzu nicht gross genug, wenn man nicht übergrosse Mengen von Substanz verwendet, womit aber andere Uebelstände verknüpft sind. Meistens zerspringen die Cylinder schliesslich beim Zulassen des kalten Wassers zu Stückchen, es kommt aber auch vor, dass das Glas, obgleich von feinen Rissen durchsetzt, intact bleibt. In letzterem Falle erfolgt die Lösung des Chlorkaliums unvollständig und man erhält dadurch zu hohe Wärmewerthe. Ich kann daher in dieser Neuerung keine Verbesserung erblicken.

[1]) Mécanique chimique, Bd. I, S. 167.

Schlinge von feinem Platindraht verbunden. Die Leitungsdrähte werden in eine solche Lage gebracht, dass die Schlinge gerade die Oberfläche der in der Patrone enthaltenen Mischung berührt. Ein momentaner Schluss des Stromes bewirkt sicher die Zündung, sobald man zur Erzeugung des Stromes zwei verbundene Chromsäure-Elemente verwendet. Die richtige Stärke des Stromes ist von grosser Bedeutung, ein zu schwacher Strom, wie er von einem Element geliefert wird, zündet nur, so lange die Chromsäurefüllung ganz frisch ist. Die hierdurch bewirkte Unsicherheit ist durch die Verwendung von zwei Elementen gänzlich beseitigt.

Eine eingehendere Beschreibung des Apparates mit Abbildung, so wie alle Details der Ausführung der Verbrennungen, habe ich an anderer Stelle[1]) veröffentlicht, worauf verwiesen sein mag.

1) Wärmewerth der Thierfette.

Nach den Untersuchungen von E. Schulze und Reinecke[2]) haben die Fette der verschiedenen Thiere, mit Ausnahme der Butter, fast genau gleiche Elementarzusammensetzung. Es war daher zu erwarten, dass auch im Wärmewerthe keine nennenswerthen Verschiedenheiten vorkommen würden. Die Beobachtungen haben dies vollauf bestätigt. Die zur Untersuchung dienenden Fettsorten wurden immer von ganz frisch geschlachteten Thieren entnommen. Das Hundefett wurde mir gütigst von Hrn. Dr. Rubner überlassen, es ist identisch mit einer von ihm in München untersuchten Probe. Das Menschenfett entstammt einem frischen Cadaver der hiesigen Anatomie. Die in jedem Versuche verbrannte Menge von Fett betrug durchschnittlich 0,5 Grm. Die einzelnen Versuche ergaben folgende, auf 1 Grm. Substanz bezogene Resultate[3]):

---

[1]) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1884, Bd. 13, S. 513.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 142, 191.

[3]) Die meisten der hier und in Folgendem zu gebenden Werthe finden sich in der oben citirten Abhandlung, woselbst auch alle weiteren Nachweise mitgetheilt sind. Die nachstehenden Zahlen weichen um kleine Grössen von jenen ab. Diese Correctur ist auf eine neue

Schwein	a)	9371 cal.
	b)	9389 „
Hammel		9406 „
Ochs	a)	9382 „
	b)	9354 „
	c)	9336 „
Pferd, Kammfett		9381 „
„ Nierenfett	a)	9439 „
	b)	9335 „
Mensch, Pannic. adip.	a)	9343 „
	b)	9401 „
	c)	9394 „
„ Nierenfett	a)	9445 „
	b)	9409 „
Hund	a)	9325 „
	b)	9319 „
	c)	9350 „
	d)	9325 „
Gans	a)	9325 „
	b)	9378 „
	c)	9332 „
Ente	a)	9330 „
	b)	9318 „

Mittel von 23 Beobachtungen 9365 cal.

Verschiedenheiten unter den einzelnen Fettarten sind daher nicht zu constatiren. Die Abweichungen, welche sich hier und da zeigen, liegen durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler und finden sich bei der einen Fettart in gleichem Maasse wie bei der anderen.

Wie nach der chemischen Zusammensetzung zu erwarten war, so ist der Wärmewerth des Butterfettes erheblich niedriger, als der der Gewebefette. Zur Untersuchung diente gute frische Butter, welche im geschmolzenen Zustande durch Waschen mit warmem Wasser von allen löslichen Bestandtheilen und durch Filtration von beigemengtem Caseïn be-

nachträglich ausgeführte Bestimmung des Wärmewerthes des Rohrzuckers, welcher in kleinen Mengen zur sichereren Zündung der Mischung fast überall angewandt ist, zurückzuführen. Die Grösse dieser Correctur ist bedingt durch die Menge des zugefügten Zuckers, sie ist meist verschwindend klein, nur in einzelnen Fällen erreicht sie den Maximalbetrag von 50 cal.

freit war. Sie ergab nach dem Trocknen bei 110° in drei Bestimmungen:

a)	9247 cal.
b)	9167 „
c)	9162 „
Mittel	9192 cal.

2) Wärmewerth der Pflanzenfette.

Die Pflanzenfette unterscheiden sich in ihrer chemischen Constitution wesentlich von den Thierfetten. Während die letzteren (mit Ausnahme der hier nicht in Betracht kommenden Fischöle) fast ausschliesslich Gemenge von Stearin, Palmitin und Oleïn sind, finden sich in den Pflanzenfetten Glyceride der verschiedensten Fettsäuren in wechselndem Gemisch, derartig, dass die einzelnen Pflanzenarten Fette von abweichender chemischer Zusammensetzung produciren. Von den gewöhnlicher vorkommenden Arten enthält das Leinöl, neben anderen Fetten, das Glycerid der Leinölsäure, das Olivenöl das Glycerid der Oelsäure, das Rüböl das Glycerid der Erucasäure. Die Zusammensetzung dieser drei Säuren ist:

Leinölsäure	$C_{18} H_{28} O_2$
Oelsäure	$C_{18} H_{34} O_2$
Erucasäure	$C_{22} H_{42} O_2$

Bei den höheren Gliedern der Säuren der Fettsäurereihe entspricht einer Differenz von CH_2 in der Zusammensetzung eine Differenz von 156 000 cal. des Wärmewerthes pro Molekül. Sehr ähnliche Differenzen werden auch unter den Säuren der Oelsäurereihe obwalten. Es ist daher a priori wahrscheinlich, dass die an Leinölsäure reichen Fette einen geringeren Wärmewerth haben werden, als die an Erucasäure reichen Rüböle. Die Untersuchung hat diese Voraussetzung bestätigt.

Das Material wurde hiesigen Geschäften entnommen. Vor der Untersuchung wurden die trocknenden Oele im Wasserstoffstrome bei 100°, die übrigen im Luftbade zwischen 110° und 120° getrocknet.

Leinöl.

Erste Sorte	a)	9400 cal.
	b)	9305 „
Zweite Sorte	a)	9301 „
	b)	9298 „
	c)	9312 „
Mittel		9323 cal.

Olivenöl.

Erste Sorte	a)	9382 cal.
	b)	9283 „
Zweite Sorte	a)	9305 „
	b)	9341 „
Mittel		9328 cal.

Eine dritte Sorte von Bauмöl gab weit höhere Werthe, als bei den beiden vorhergehenden gefunden wurden. Ob dies auf natürliche Verschiedenheiten der Oele, durch ungleichen Reifezustand der Früchte, durch Zubereitungsweise bedingt, oder vielleicht auf eine Verfälschung mit einem anderen Oele zurückzuführen ist, ist nicht nachweisbar.

Dieses Oel ergab:

	a)	9490 cal.
	b)	9452 „
Mittel		9471 cal.

Mohnöl.

Erste Sorte	a)	9490 cal.
	b)	9431 „
Zweite Sorte	a)	9413 „
	b)	9436 „
Mittel		9442 cal.

Rüböl.

Unter dem Namen Rüböl kommen die aus den verschiedenen Arten von Raps, Rübsen u. a. gewonnenen Oele in den Handel. Bei diesem verschiedenen Ursprunge sind daher Abweichungen in der Zusammensetzung und im Wärmewerthe wahrscheinlich. Dem entsprechend ergaben zwei verschiedene Oele:

Erste Sorte	a)	9459 cal.
	b)	9519 „
Mittel		9489 cal.

Zweite Sorte	a) 9620 cal.	
	b) 9617 „	
Mittel	9619 cal.	

Abweichend von den durch Pressen gewonnenen Oelen verhalten sich die durch, bis zur völligen Erschöpfung getriebene, Aetherextraction erhaltenen Oele; letztere haben durchgehends einen etwas geringeren Wärmewerth. Es ist dies offenbar durch eine Aufnahme von fremden, in Aether löslichen Stoffen zurückzuführen. Die aus zwei resp. drei Einzelbestimmungen gewonnenen Mittelwerthe für solche Extracte sind:

Aether-Extract von	Leinsamen	9130 cal.
	Hanfsamen	9214 „
	Mohnsamen	9335 „
	Senfsamen	9407 „
	Rapssamen	9457 „
	Rübsensamen	9467 „

Ebenso weichen die aus Blattpflanzen durch Aether extrahirten Theile ziemlich weit von dem Wärmewerth der eigentlichen Fette ab:

Aether-Extract aus	Wiesenheu	8798 cal.
	Kleeheu	9005 „

Für einige Pflanzenwachse wurden folgende Werthe gefunden:

Japanesisches Wachs von Rhus succedanea	8999 cal.
Myrica-Wachs von Myrica cerifera	8974 „
Carnauba-Wachs von Copernicia cerifera	10091 „

Das japanesische Wachs besteht seiner Hauptmasse nach aus Dipalmitin, sein Wärmewerth entspricht fast genau den für diese Verbindung zu berechnenden Zahlen. Das Myrica-Wachs ist noch nicht genauer untersucht. Dagegen enthält das Carnauba-Wachs Cerotinsäure-Copernicyläther, dessen Wärmewerth bedeutend höher als der der Fette sein muss, und hiermit steht auch die für diese Wachsart gefundene Zahl in vollem Einklang.

3) Wärmewerthe der Eiweissstoffe.

Die für die Physiologie so wichtigen Wärmewerthe der Eiweissstoffe sind vor einigen Jahren von Danilewsky[1])

[1]) Med. Centralbl. 1881, S. 465, 486.

nach meiner Methode bestimmt. Die ohne mein Zuthun und ohne mein Wissen publicirten Resultate sind unter einander so weit abweichend, dass sie wenig Vertrauen erwecken können und für eine wissenschaftliche Verwerthung ungeeignet sind. Sie wurden ausgeführt zu einer Zeit, wo die Methode noch wenig ausgebildet war und zahlreiche Vorsichtsmaassregeln, deren Bedeutung von uns erst später erkannt wurde, noch nicht zur Anwendung gebracht werden konnten. Es gab uns dies Veranlassung, die wichtigsten Eiweissstoffe von Neuem zu untersuchen.

Es dienten dazu Präparate, welche theils für diesen Zweck mit aller Sorgfalt hergestellt, theils käuflich bezogen wurden. In allen Fällen wurden die zu verbrennenden Substanzen vorher im Soxhlet'schen Apparate tagelang mit Aether extrahirt, um jede Spur des so hartnäckig anhängenden Fettes zu entfernen. Soweit wie thunlich wurden mehrere Proben verschiedener Darstellung event. verschiedener Herkunft untersucht. Alle Bestimmungen sind auf aschefreien Zustand berechnet. Die Analysen der einzelnen Eiweissstoffe s. u.

Blutfibrin.

Erste Probe	a)	5497 cal.
	b)	5505 „
Mittel		5501 cal.
Zweite Probe	a)	5533 cal.
	b)	5546 „
Mittel		5540 cal.
Dritte Probe	a)	5484 cal.
	b)	5511 „
	c)	5477 „
Mittel		5491 cal.

Eieralbumin.

Erste Probe	a)	5582 cal.
	b)	5592 „
	c)	5621 „
Mittel		5598 cal.
Zweite Probe	a)	5563 cal.
	b)	5573 „
	c)	5545 „
Mittel		5560 cal.

Milchcaseïn.

Erste Probe	a)	5661 cal.
	b)	5695 „
	c)	5723 „
Mittel		5693 cal.
Zweite Probe	a)	5706 cal.
	b)	5707 „
	c)	5689 „
Mittel		5701 cal.
Dritte Probe	a)	5761 cal.
	b)	5773 „
	c)	5741 „
Mittel		5758 cal.

Krystallisirtes Eiweiss von Grübler.[1])

	a)	5605 cal.
	b)	5595 „
	c)	5594 „
Mittel		5598 cal.

Paraglobulin aus Pferdeblutserum.

	a)	5637 cal.
	b)	5637 „
Mittel		5637 cal.

Conglutin.

	a)	5385 cal.
	b)	5388 „
Mittel		5362 cal.

Uebersicht der Eiweissstoffe.

Fibrin.	Erste Probe	5501	Mittel.
	Zweite Probe	5540	5511 cal.
	Dritte Probe	5491	
Eieralbumin.	Erste Probe	5598	
	Zweite Probe	5560	5579 „
Caseïn	Erste Probe	5693	
	Zweite Probe	5701	5717 „
	Dritte Probe	5758	

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 97.

Krystallisirtes Eiweiss	5598 cal.
Paraglobulin	5637 „
Conglutin	5362 „
Mittel aller Eiweissstoffe	5567 cal.

Nach den Ergebnissen dieser Zahlen liegt nicht die geringste Veranlassung vor, den pflanzlichen Eiweissstoffen einen höheren Wärmewerth als den thierischen zuzuschreiben, wie dies von Danilewsky geschehen ist.

Die Elementarzusammensetzung der Eiweissstoffe ergiebt sich aus folgenden, auf aschefreien Zustand berechneten Zahlen[1]):

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff u. Schwefel
Blutfibrin, erste Probe	53,28	7,50	16,40	22,82
„ zweite Probe	52,55	6,70	16,83	23,92
Eieralbumin, erste Probe	53,46	7,41	15,75	23,38
Milchcaseïn, erste Probe	54,05	7,53	15,17	23,25
Krystallisirtes Eiweiss	51,33	6,82	19,26	22,59
Paraglobulin	54,04	7,74	15,65	22,57
Conglutin	52,66	7,60	17,46	22,28

Die chemische Zusammensetzung lässt einen gewissen Zusammenhang mit dem Wärmewerth nicht verkennen und zwar derart, dass letzterer proportional dem Kohlenstoffgehalt steigt und fällt. Eine Ausnahme hiervon machen das krystallisirte Eiweiss, dessen Wärmewerth etwas höher ist, als nach dem niederen Kohlenstoffgehalt zu erwarten, und das Conglutin, dessen Wärmewerth in Bezug auf seinen Gehalt an Kohlenstoff verhältnissmässig zu gering ist.

Anhang zu den Eiweissstoffen.

Fleisch.

Zur Untersuchung diente Lendenfleisch (Filet) vom gemästeten Rinde. Es wurde von den mit blossem Auge sichtbaren Fettpartieen befreit, in dünne Scheiben geschnitten

[1]) Die analytischen Belege finden sich Landw. Jahrbücher 1884, S. 568 ff.

und getrocknet. Im wasserfreien Zustande enthielt es 17,97 Proc. Fett. Die Bestimmung des Wärmewerthes führte zu folgenden Zahlen:

a) 6030 cal.
b) 6070 „
c) 6008 „
Im Mittel 6036 cal. für wasserfreies Fleisch.

Da das Fleisch in der Gewichtseinheit aus
0,1797 Fett und
0,8203 fettfreiem Fleisch
besteht, so lässt sich aus dem bekannten Wärmewerth des Fettes der des fettfreien Fleisches berechnen. Derselbe ergiebt sich zu 5307 cal.

Zur weiteren Controle wurde dasselbe Fleisch mit Aether vollständig erschöpft und dann verbrannt, es ergab sich so für völlig fettfreies Fleisch:

a) 5340 cal.
b) 5308 „
Mittel 5324 cal.

Roggenbrot.

Gewöhnliches Hausbrot der Wurzener Dampfbäckerei. Das frische Brot wog 1491 Grm. und enthielt 61,68 Proc. Trockensubstanz. Das ganze Brot wurde in Scheiben zerschnitten, getrocknet und gepulvert. Im wasserfreien Zustande ergab sich der Wärmewerth zu

a) 4413 cal.
b) 4425 „
c) 4424 „
Mittel für wasserfreies Brot 4421 cal.
„ „ frisches Brot 2727 „

Weizenbrot.

Quadratisches Laib von 305,6 Grm. Gewicht, nach englischer Manier gebacken. Es enthielt im frischen Zustande 65,25 Proc. Trockensubstanz.

a) 4285 cal.
b) 4302 „
c) 4318 „
Mittel für wasserfreies Brot 4302 cal.
„ „ frisches Brot 2807 „

4) Wärmewerthe der im Thier- und Pflanzenkörper entstehenden Derivate des Eiweisses.

Harnstoff, CH_4N_2O.

Eine sehr annähernd vollständige Verbrennung des Harnstoffs zu Kohlensäure, Stickstoff und Wasser lässt sich erzielen, wenn dem Harnstoff die Hälfte seines Gewichts an Stearinsäure beigemischt wird. Ganz ist jedoch die Bildung von Stickstoffoxydationsprodukten trotzdem nicht zu vermeiden. Doch lassen diese sich leicht in unserem Controlapparat[1]) sammeln und deren Werth in Rechnung stellen. Die Grösse der hierdurch herbeigeführten Wärmetönungen ergab für die erste der beiden folgenden Versuchsreihen eine Correction von — 35 cal., für die zweite eine solche von — 22 cal.

Erste Versuchsreihe.

a)	2505	cal.
b)	2509	„
c)	2473	„
Mittel	2496	cal.
Corrigirt	2461	„

Zweite Versuchsreihe.

a)	2492	cal.
b)	2470	„
c)	2507	„
d)	2499	„
Mittel	2492	cal.
Corrigirt	2470	„

Also Mittel beider Versuchsreihen 2465 cal. pro Gramm oder 147 900 cal. pro Gramm-Molekül Harnstoff.

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$.

a)	5643	cal.
b)	5641	„
Mittel	5642	cal. pro Gramm
oder	1 009 918	„ pro Gramm-Molekül.

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 244.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$.

a) 2626 cal.
b) 2615 „
c) 2620 „
d) 2622 „

Mittel 2621 cal. pro Gramm
oder 440 348 „ pro Gramm-Molekül.

Glycocoll, $C_2H_5NO_2$.

a) 3039 cal.
b) 3064 „
c) 3046 „
d) 3064 „

Mittel 3053 cal. pro Gramm
oder 228 975 „ pro Gramm-Molekül.

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3$.

a) 3436 cal.
b) 3424 „
c) 3430 „
d) 3424 „

Mittel 3428 cal. pro Gramm
oder 452 496 „ pro Gramm-Molekül.

5) Wärmewerthe der Kohlehydrate.[1])

Dextrose-Gruppe, $C_6H_{12}O_6$.

Dextrose.

Schön ausgebildete, chemisch reine Krystalle, von Soxhlet dargestellt:

[1]) Viele der folgenden Verbindungen sind bereits früher von v. Rechenberg untersucht (dies. Journ. [2] 22, 1). Dessen Zahlen haben sich als fehlerhaft erwiesen, insofern v. Rechenberg für die aus den Nebenprocessen entstehende Wärmetönung eine zu niedrige Zahl angenommen hat. Die dafür einzusetzende Correctionszahl ist später neu bestimmt und für das ältere Calorimeter mit Fadenzündung zu 634 cal., für das neuere, ganz aus Platin bestehende, Calorimeter mit galvanischer Zündung zu 595 Cal. ermittelt worden. Die Zahlen 634 und 595 cal. entsprechen genau der veränderten Zündungsweise. Beim älteren Calorimeter diente ein Zündfaden von 10 Mgrm. Gewicht, mit einem Wärmewerthe von 41 cal. Beim Wegfall des Zündfadens

a) 3650 cal.
b) 3696 „
c) 3725 „
d) 3711 „
e) 3687 „
f) 3685 „

Mittel 3692 cal. für wasserfreie Dextrose pro Gramm
oder 664 560 „ pro Gramm-Molekül.

Lactose.

Aus Milchzucker durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Blendend weisse, harte, krystallisirte Krusten.

a) 3661 cal.
b) 3657 „

Mittel 3659 cal. pro Gramm
oder 658 620 „ pro Gramm-Molekül.

Arabinose.

Nach Scheibler's Verfahren aus arabischem Gummi dargestellt. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Blendend weisse, aus kleinen Nadeln gebildete, warzenförmige, wasserfreie Krystallmassen. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure. Polarisationsvermögen $\alpha_D = 103$.

a) 3706 cal.
b) 3684 „

Mittel 3695 cal. pro Gramm
oder 665 100 „ pro Gramm-Molekül.

Rohrzucker-Gruppe, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker.

Der zu den Untersuchungen dienende Zucker war feinste Raffinade. Die kalte, concentrirte, wässrige Lösung desselben wurde mit Essigsäure angesäuert, mit starkem Alkohol ge-

würde der Wärmewerth der Nebenprocesse 634 — 41 = 593 cal. betragen, während 595 cal. gefunden wurden. Der Wärmewerth des für einen Moment erglühenden feinen Platindrahts ist so gering, dass er in unserem Apparat sich der Wahrnehmung entzieht.

fällt, das Krystallmehl mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und nach dem Trocknen aus Wasser umkrystallisirt.

Zur Erlangung möglichst zuverlässiger Zahlen wurden die Verbrennungen in mehreren Versuchsreihen, unter Verwendung verschiedener Calorimeter und Thermometer, mit verschiedenen Mengen von Substanz ausgeführt. Die übereinstimmenden Resultate derselben gewähren daher die Zuversicht für die Gleichwerthigkeit der einzelnen Apparate, für die Richtigkeit der verschiedenen Correctionszahlen und der weit von einander abweichenden Wasserwerthe der einzelnen Instrumente.

Erste Versuchsreihe. Calorimeter III, Thermomet. 2, Wasserwerth 64 cal., Correctionszahl 634 cal., Fadenzündung. Substanzmenge 1,250 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3871 cal.
	b)	3878 „
	c)	3870 „

Zweite Versuchsreihe. Calorimeter IV, Thermometer 8b, Wasserwerth 29,4 cal., Correctionszahl 595 cal., galvanische Zündung. Substanzmenge 1,250 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3861 cal.
	b)	3850 „
	c)	3862 „
	d)	3870 „
	e)	3859 „
	f)	3867 „
	g)	3883 „
	h)	3852 „

Dritte Versuchsreihe. Calorimeter IV und Thermometer 8b, Substanzmenge 1,350 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3856 cal.
	b)	3862 „
	c)	3857 „
	d)	3882 „
	e)	3885 „
	f)	3871 „
	g)	3873 „
	h)	3851 „
	i)	3855 „

Vierte Versuchsreihe. Calorimeter IV und Thermometer 8b, Substanzmenge 1,450 Grm.

Wärmewerth pro Gramm	3864 cal.	
Mittel von 21 Beobachtungen	3866 „	pro Gramm
oder	1 322 172 „	pro Gramm-Molekül.

Milchzucker, wasserfrei.

Käuflicher Milchzucker wurde aus Wasser umkrystallisirt. Die siedend heisse Lösung wurde mit ihrem fünffachen Volum absoluten Alkohols versetzt, wodurch ein weisses krystallinisches Pulver gefällt wird, welches bei vier verschiedenen Darstellungen, nachdem es bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, beim weiteren Trocknen bei einer Temperatur von 127° bis 130° noch 1,99—2,18—2,07—2,13 Proc. Wasser verlor. Dies würde einer Verbindung von $5\,C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,2\,H_2O$, welche 2,06 Proc. Wasser verlangt, entsprechen. Diese Form des Milchzuckers ist weit beständiger gegen hohe Temperaturen, als der gewöhnliche, aus Wasser krystallisirte. Während der letztere sich, ohne gefärbt zu werden, kaum auf 130° erhitzen lässt, nimmt jener erst bei 180° eine gelbliche Farbe an.

Zur Verbrennung dienten vollständig entwässerte Präparate.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3870 cal.	
	b)	3865 „	
	c)	3896 „	
	Mittel	3877 cal.	
	oder	1 325 934 „	pro Gramm-Molekül.

Milchzucker, krystallisirt, $C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,H_2O$.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; bei 50° getrocknet. Die Bestimmung des Wärmewerthes wurde in zwei Versuchsreihen, wie beim Rohrzucker ausgeführt: die erste mit Calorimeter III und Thermometer 4, die zweite mit Calorimeter IV und Thermometer 8b.

Erste Versuchsreihe	a)	3660 cal.
	b)	3694 „
	c)	3646 „

Zweite Versuchsreihe a) 3677 cal.
b) 3656 „
c) 3641 „
d) 3647 „
e) 3674 „
f) 3678 „
g) 3658 „

Mittel von 10 Bestimmungen 3663 cal. pro Gramm
oder 1 318 680 „ pro Gramm-Molekül.

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} . 3 H_2O$.

Schön krystallisirtes Präparat, welches ich der Güte des Herrn Prof. Scheibler verdanke. 3,1765 Grm. lufttrocken verloren bei 100° 0,4425 Grm. Wasser oder 13,93 Proc., berechnet 13,64 Proc.

Verbrennung im wasserfreien Zustande:

a) 3893 cal.
b) 3866 „

Mittel 3880 cal. pro Gramm
oder 1 326 960 „ pro Gramm-Molekül.

Arabinsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zur Darstellung wurde eine Lösung von weissem arabischem Gummi mit Salzsäure versetzt, mit starkem Alkohol gefällt und bis zur Entfernung des Chlors mit Alkohol gewaschen. Der wieder in Wasser gelöste Niederschlag wurde von Neuem mit Alkohol gefällt, gewaschen, und dieses drei Mal wiederholt. Nach anfänglichem Trocknen bei niederer Temperatur wurde der Rückstand längere Zeit bei 100° getrocknet. Das wasserfreie Präparat enthielt noch 0,50 Proc. unverbrennliche Substanz, die von der zur Verbrennung eingewogenen Menge in Abzug gebracht wurde.

a) 4012 cal.
b) 3996 „
c) 4003 „

Mittel 4004 cal. pro Gramm
oder 1 369 368 „ pro Gramm-Molekül.

Cellulose-Gruppe, $C_6H_{10}O_5$.

Cellulose.

Dargestellt aus schwedischem Filtrirpapier durch Behandeln mit Bromwasser und Ammoniak nach Hugo

Müller.[1]) Die bei 100° getrocknete Cellulose hält hartnäckig Wasser zurück, welches erst durch Trocknen bei 120° entweicht. Zur Verbrennung kam die bei 100° getrocknete Substanz unter Abrechnung des in einer besonderen Probe bestimmten, restirenden Wassergehaltes, so wie eines Aschegehaltes von 0,13 Proc.

	a)	4144 cal.
	b)	4172 „
	c)	4123 „
Mittel		4146 cal. pro Gramm
oder		671 652 „ pro Gramm-Molekül.

Der Wärmewerth der Cellulose ist von Berthelot[2]) zu 4140 cal., von Gottlieb[3]) zu 4155 cal. und neuerdings von Berthelot[4]) durch Verbrennen in comprimirtem Sauerstoff zu 4209 cal. pro Gramm oder 681800 cal. pro Gramm-Molekül bestimmt worden.

Stärkemehl.

Zur Untersuchung kamen Kartoffelstärke und Reisstärke. Letztere wurde, um das ihr stets anhängende Alkali zu entfernen, mit verdünnter Säure behandelt und mit Wasser gewaschen. Beide Sorten wurden vor der Verbrennung mit Aether entfettet. Das Stärkemehl hält, ebenso wie die Cellulose, das letzte Wasser sehr hartnäckig zurück und absorbirt im wasserfreien Zustande Feuchtigkeit mit solcher Begierde, dass ein Umschütten aus einem Gefäss in das andere ohne Gewichtsveränderung nicht möglich ist. Das zu verbrennende Material wurde daher nur einige Zeit bei 100° getrocknet, und die dann noch verbleibende Feuchtigkeit, sowie der Aschegehalt, in Rechnung gestellt.

Kartoffelstärkemehl	a)	4143 cal.
	b)	4109 „
	c)	4134 „

[1]) Die Pflanzenfaser (Braunschweig 1876) S. 26.
[2]) Mécanique chimique II, Additions et Errata IX.
[3]) Dies Journ. [2] 28, 418.
[4]) Compt. rend. 99. — Chem. Centralbl. 1885, S. 116.

Reisstärkemehl.	a) 4118	„	
	b) 4088	„	
	c) 4137	„	
	d) 4134	„	
Mittel	4123	cal.	pro Gramm
oder	667 926	„	pro Gramm-Molekül.

Inulin.

Reines, von Kahlbaum in Berlin bezogenes, Präparat. Die Wärmewerthe beziehen sich hier, wie immer, auf wasser- und aschefreien Zustand.

	a) 4073	cal.	
	b) 4080	„	
	c) 4057	„	
Mittel	4070	cal.	pro Gramm
oder	659 340	„	pro Gramm-Molekül.

Uebersicht der Kohlehydrate.

	Wärmewerth pro Gramm.	pro Molekül.	
Dextrose	3692	664 560	cal.
Lactose	3659	658 620	„
Arabinose	3695	665 100	„
Milchzucker, kryst.	3663	1 318 680	„
Rohrzucker	3866	1 322 172	„
Milchzucker, wasserfr.	3877	1 325 934	„
Melitose, wasserfrei	3880	1 326 960	„
Arabinsäure	4004	1 369 368	„
Cellulose	4146	671 652	„
Stärkemehl	4123	667 926	„
Inulin	4070	659 340	„

6) Wärmewerth der Mannitgruppe, $C_6H_{14}O_6$.

Mannit.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren chemisch rein dargestellter Mannit wurde in drei Versuchsreihen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Erste Versuchsreihe Calorimeter III (s. Rohrzucker) mit 1,100 Grm. Mannit. Zweite Versuchsreihe Calorimeter III mit 1,650 Grm. Mannit. Dritte Versuchsreihe Calorimeter IV mit von 1,100 bis 1,250 Grm. wechselnden Mengen von Mannit.

Erste Versuchsreihe	a)	3949	cal.
	b)	3922	„
	c)	3948	„
	d)	3947	„
	e)	3940	„
Zweite Versuchsreihe	a)	3942	„
	b)	3922	„
	c)	3956	„
	d)	3944	„
Dritte Versuchsreihe	a)	3930	„
	b)	3929	„
	c)	3932	„
	d)	3943	„
Mittel von 13 Bestimmungen		3939	cal. pro Gramm
oder		716 898	„ pro Gramm-Molekül.

Dulcit.

	a)	3901	cal.
	b)	3914	„
Mittel		3908	cal. pro Gramm
oder		711 256	„ pro Gramm-Molekül.

Anhang.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4$.

	a)	4072	cal.
	b)	4076	„
	c)	4078	„
Mittel		4075	cal. pro Gramm
oder		497 150	„ pro Gramm-Molekül.

7) Wärmewerth einiger Kohlenwasserstoffe.

Paraffingruppe.

Unter dem Namen Paraffin fasst man eine Gruppe von Kohlenwasserstoffen zusammen, die bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe gewonnen werden und ausserdem im Petroleum und in reichlicher Menge im Ozokerit vorkommen. In allen ihren Eigenschaften sich ausserordentlich ähnlich, unterscheiden sie sich nur durch innerhalb sehr weiter Grenzen variirende Schmelzpunkte. Die verschiedenen, bei der trocknen Destillation der Braunkohlen, oder richtiger Schweelkohlen, gewonnenen Paraffine schmelzen zwischen 27° und 60°, das Paraffin des Ozokerits sogar erst bei 75°.

Zweck der calorimetrischen Untersuchung der Paraffine

war, womöglich einen Aufschluss darüber zu gewinnen, ob die verschiedenen Schmelzpunkte in einem Zusammenhange mit einem höheren oder niederen Moleculargewicht ständen, da zu erwarten war, dass der Wärmewerth der Paraffine mit der Zunahme des Moleculargewichts steigen werde.

Durch die Güte des Herrn Grotowsky, Director der Paraffinfabrik Köpsen bei Weissenfels, ist mir eine Sammlung von neun verschiedenen Paraffinsorten, deren Schmelzpunkte von 34° bis 55° variiren, zur Verfügung gestellt. Aus dem bei 55° schmelzenden Material wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petroleumäther noch ein bei 63,5° schmelzendes Paraffin abgeschieden, und endlich aus Ozokeritparaffin ein bei 74° schmelzendes Präparat dargestellt.

Von drei verschiedenen Paraffinen wurden Elementaranalysen ausgeführt. Diese ergaben[1]):

	C	H
Paraffin Schmelzpunkt 34°	85,54	14,73
„ „ 55°	85,54	14,53
„ „ 74°	85,54	14,63

Die Methane von 40—60—80 Atomen Kohlenstoff haben folgende Zusammensetzung:

	C	H
$C_{40}H_{82}$	85,41	14,59
$C_{60}H_{122}$	85,51	14,49
$C_{80}H_{162}$	85,56	14,44

Die Elementaranalyse lässt daher absolut keinen Schluss auf die Grösse des Moleculargewichts machen. Nur so viel

---

[1]) Analytische Belege:

Schmelzpunkt 34°.

0,330 Grm. Substanz = 1,035 Grm. CO_2 = 0,2823 Grm. = 85,54 % C.
0,437 „ H_2O = 0,0486 „ = 14,73 „ H.

Schmelzpunkt 55°.

a) 0,2095 Grm. Substanz = 0,658 Grm. CO_2 = 0,1795 Grm. = 85,68 % C.
0,274 „ H_2O = 0,0304 „ = 14,51 „ H.
b) 0,315 „ „ = 0,9865 „ CO_2 = 0,26905 „ = 85,41 „ C.
0,4125 „ H_2O = 0,04583 „ = 14,55 „ H.

Schmelzpunkt 74°.

a) 0,2275 Grm. Substanz = 0,7125 Grm. CO_2 = 0,1943 Grm. = 85,44 % C.
0,3000 „ H_2O = 0,0333 „ = 14,65 „ H.
b) 0,2268 „ „ = 0,7122 „ CO_2 = 0,1942 „ = 85,64 „ C.
0,2975 „ H_2O = 0,0332 „ = 14,62 „ H.

geht aus den Analysen mit Sicherheit hervor, dass die Paraffine zu den Methanen und nicht zu den Olefinen gehören. Die Zusammensetzung der letzteren erfordert:

	C	H
C_nH_{2n}	85,72	14,29

Bei den Bestimmungen des Wärmewerthes wurde zu den Paraffinen von 34° bis 63,5° Schmelzpunkt das Calorimeter III, bei dem Paraffin von 74° Schmelzpunkt das Calorimeter IV benutzt; bei ersteren wurde ein Zusatz von Rohrzucker (Z), bei letzterem ein Zusatz von krystallisirtem Milchzucker (M) gegeben.

Angewandte Substanz.	Wärmewerth im Ganzen.	Wärmewerth d. Paraffins.	Wärmewerth v. 1 Grm. Par.
Paraffin vom Schmelzpunkt 34°.			
0,4515 Grm. P + 0,088 Grm. Z	5352	5006	11 065 cal.
0,4685 „ „ + 0,1875 „ „	5935	5210	11 121 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 43°.			
0,4445 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5663	4938	11 109 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 45,5°.			
0,4475 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5732	5007	11 166 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 49°.			
0,441 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5625	4900	11 111 „
0,445 „ „ + 0,1875 „ „	5686	4961	11 149 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 52°.			
0,4355 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5589	4864	11 169 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 54,5°.			
0,435 Grm. P + 0,1875 Grm. Z	5582	4857	11 166 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 55°.			
0,4445 Grm. P + 0,084 Grm. Z	5279	4954	11 145 „
0,4245 „ „ + 0,1875 „ „	5495	4770	11 237 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 63,5°.			
0,4235 Grm. P + 0,2375 Grm. Z	5653	4735	11 181 „
0,4355 „ „ + 0,215 „ „	5678	4847	11 129 „
0,435 „ „ + 0,2125 „ „	5694	4872	11 200 „
Paraffin vom Schmelzpunkt 74°.			
0,4706 Grm. P + 0,120 Grm. M	5656	5217	11 086 „
0,4777 „ „ + 0,120 „ „	5728	5289	11 072 „
0,4742 „ „ + 0,120 „ „	5723	5284	11 143 „
0,4725 „ „ + 0,120 „ „	5698	5259	11 130 „
	Mittel aller Paraffine		11 140 cal.

Zur Controle der vollständigen Verbrennung wurde in zwei Fällen die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt.

a. Paraffin vom Schmelzpunkt 34°. 0,460 Grm. Paraffin + 0,1875 Grm. Rohrzucker. Berechnet 1,733 Grm. CO_2; gefunden 1,751 Grm.

b. Paraffin vom Schmelzpunkt 63,5°. 0,4355 Grm. Paraffin + 0,2095 Grm. Rohrzucker. Berechnet 1,689 Grm. CO_2; gefunden 1,694 Grm.

Aus den Verbrennungswärmen ist daher ebensowenig, wie aus der Elementarzusammensetzung, irgend ein Schluss auf die Moleculargrösse der Paraffine zu ziehen.

Nimmt man willkürlich die Zusammensetzung $C_{40}H_{82}$ an, so würde die Verbrennungswärme des Paraffinmoleküls 6 260 680 cal. sein, und hieraus ergiebt sich die Bildungswärme:

$$C_{40}, H_{82} = C_{40}H_{82} \ldots . + 320\,320 \text{ cal.},$$

wenn der Wärmewerth für C = 94 000 und für H_2 = 69 000 angenommen wird.

Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren chemisch rein erhaltenes Präparat.

Wärmewerth pro Gramm	a)	9296 cal.
	b)	9282 „
	c)	9282 „
	d)	9310 „
	e)	9306 „
Mittel		9295 cal.
oder		1 189 760 „ pro Gramm-Molekül.

Die Vollständigkeit der Verbrennung wurde durch die Bestimmung der gebildeten Kohlensäure controlirt. 0,490 Grm. Naphtalin + 0,100 Grm. Rohrzucker lieferten 1,843 Grm. CO_2, berechnet 1,839 Grm.

Aus der Verbrennungswärme des Naphtalins ergiebt sich die Bildungswärme des Processes:

$$C_{10}, H_8 = C_{10}H_8 \ldots . + 26\,240 \text{ cal.}$$

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Käufliches, 80procentiges Anthracen wurde nach einander oft mit reichlichen Mengen von Weingeist und Aether

ausgekocht, um Naphtalin und Phenanthren zu entfernen, darauf aus Benzin umkrystallisirt und durch Sublimation rein erhalten. Aeusserst lockere, schön glänzende, farbenspielende Krystalle.

Die Elementaranalyse ergab[1]):

		Berechnet.
C	94,61	94,4
H	5,68	5,6

Wärmewerth pro Gramm a) 9235 cal.
b) 9251 „
c) 9254 „
Mittel 9247 cal. pro Gramm
oder 1 645 966 „ pro Gramm-Molekül.

Zur Controle für die vollständige Verbrennung diente folgende Bestimmung. 0,520 Grm. Anthracen + 0,080 Grm. krystallisirter Milchzucker lieferten 1,916 Grm. CO_2, berechnet 1,918 Grm.

Aus der Verbrennungswärme des Anthracens ergiebt sich die Bildungswärme des Processes:

$$C_{14}, H_{10} = C_{14} H_{10} \ldots . + 15\,034 \text{ cal.}$$

Bei der Bildung des Naphtalins sowohl, wie auch des Anthracens aus den Elementen wird daher Wärme frei. Bei den Untersuchungen von v. Rechenberg[2]) hatte sich, in Folge der Verwendung fehlerhafter Zahlen, das Entgegengesetzte ergeben. Unter Benutzung jener Zahlen ist von Berthelot[3]) die Bildungswärme für die Polymerisation des Acetylens zu Naphtalin und Anthracen berechnet worden. Der Wärmewerth des Acetylens ist, nach Berthelot[4]) 318,1 Cal. pro Molekül. Wird Acetylen in Benzol, dessen Wärmewerth im flüssigen Zustande = 776 Cal. ist, verwandelt, so wird nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6 \text{ (flüssig)} \ldots . + 178{,}3 \text{ Cal.},$$

oder für jedes Molekül Acetylen 59,3 Cal. an Wärme frei.

---

[1]) 0,2505 Grm. Subst. = 0,8690 Grm. CO_2 = 0,2370 Grm. = 94,61% C.
0,128 „ H_2O = 0,0142 „ = 5,68 „ H.

[2]) Dies. Journ. [2] **22**, 45.

[3]) Ann. de Chim. Phys. [5] **23**, 241.

[4]) Das. [5] **23**, 180.

Führt man die gleiche Rechnung mit unseren Zahlen für Naphtalin aus, so ergiebt sich:

$5\,C_2H_2 = C_{10}H_8$ (fest) $+ H_2 = \ldots . + 331{,}7$ Cal.,

oder für jedes Molekül Acetylen + 66,8 Cal.

Für Anthracen:

$7\,C_2H_2 = C_{14}H_{10}$ (fest) $+ 2\,H_2 \ldots . + 442{,}7$ Cal.,

oder für jedes Molekül Acetylen + 63,2 Cal.

Betrachtet man andererseits die Bildung von Naphtalin und Anthracen als eine Polymerisation des Benzols unter Abspaltung von Aethylen[1]), und legt man der Berechnung Berthelot's neueste Zahl für Aethylen, 341,4 Cal., zu Grunde, so ergiebt sich, dass die Bildung des Naphtalins ebenfalls unter Freiwerden von Wärme erfolgt, während bei der des Anthracens weder Wärme frei, noch gebunden wird. Denn:

$$2\,C_6H_6 = C_{10}H_8 + C_2H_4 = \ldots . + 20{,}8 \text{ Cal.}$$

und

$$3\,C_6H_6 = C_{14}H_{10} + 2\,C_2H_4 = \ldots - 0{,}8 \text{ Cal.}$$

Der letztere Werth ist so gering, dass er vollständig im Bereich der Beobachtungsfehler liegt.

8) Säuren.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$.

Reine, von Kahlbaum in Berlin bezogene, Säure wurde der fractionirten Destillation unterworfen, und der constant bei 270° bis 272° übergehende Theil zur Untersuchung verwandt. Eine Titrirung mit Barytwasser von bekanntem Gehalt constatirte ferner die Reinheit der Säure. Bei dem anhaltenden Verreiben der Säure mit der Oxydationsmischung von chlorsaurem Kali und Braunstein ist einem geringen Verlust durch Verflüchtigung nicht vorzubeugen. Um diesem Rechnung tragen zu können, wurden in je zwei Versuchen annähernd 0,500 Grm., oder dieselbe Menge, welche zu den Verbrennungen benutzt wurde, mit 15 Grm. Oxydationsmischung auf gleiche Weise verrieben, wie für einen Verbrennungsversuch, worauf die Masse mit Alkohol ausgewa-

[1]) Kolbe, Kurzes Lehrbuch der organ. Chem. S. 563.

schen, und in der Lösung der Säuregehalt durch Titriren mit Barytwasser festgestellt wurde. Der so ermittelte Verlust betrug in dem einen Versuch 2 Mgrm., in dem anderen 4 Mgrm. Es wurden daher bei jedem Verbrennungsversuch 3 Mgrm. von der eingewogenen Menge der Säure in Abzug gebracht.

Wegen der leichten Verdunstbarkeit der flüchtigeren Säuren und der dadurch herbeigeführten Unsicherheit der Resultate ist bislang auf die Untersuchung der Säuren von niederem Siedepunkt verzichtet.

Wärmewerth pro Gramm	a)	8440 cal.
	b)	8456 „
	c)	8505 „
	d)	8493 „
	e)	8422 „
Mittel		8463 cal.
oder		1 455 636 „ pro Gramm-Molekül.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$.

Zur Darstellung wurde Muscatbutter in heissem Alkohol gelöst, und das beim Erkalten sich ausscheidende rohe Myristin so oft aus starkem Alkohol umkrystallisirt, bis es chemisch rein war. Es bildete feine, weisse, seideglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 54,5° und 55° lag. Das reine Myristin wurde durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Kalihydrat verseift. Die Säure wurde aus der wässerigen Seifenlösung durch Salzsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Es mag hier eine allgemein verbreitete, unrichtige Angabe über die Eigenschaften der Myristinsäure berichtigt werden. Die reine Myristinsäure ist in kaltem Alkohol nicht schwer, sondern recht leicht löslich. Die alkoholischen Flüssigkeiten, aus denen die Säure krystallisirt ist, enthalten, selbst nach längerem Verweilen bei Frostkälte, erhebliche Mengen der Säure gelöst.

Wärmewerth pro Gramm	a)	9035 cal.
	b)	8987 „
	c)	8991 „
Mittel		9004 cal.
oder		2 052 912 „ pro Gramm-Molekül.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$.

Zur Darstellung wurde Wallrath zunächst mehrfach aus Alkohol, dann noch einige Male aus Aether umkrystallisirt, bis die blendend weissen, perlmutterähnlich glänzenden Krystallschuppen einen constanten Schmelzpunkt von 49,5° erlangten. Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche mit den für Palmitinsäure-Cetyläther übereinstimmten. Der reine Aether wurde durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt, worauf das Bariumsalz der Palmitinsäure durch Zusatz von Chlorbarium gefällt und durch vielfach wiederholtes Auskochen mit Weingeist vom Cetylalkohol befreit wurde. Das in Wasser vertheilte Bariumsalz wurde heiss mit Salzsäure zersetzt, und die ölförmig ausgeschiedene Säure mit Wasser gewaschen. Nach dem Erstarren wurde die Säure mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle lag bei 60,5°. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung[1]):

		Berechnet.
C	75,05	75,0
H	12,50	12,5

Wärmewerth pro Gramm	a) 9228	cal.
	b) 9226	„
	c) 9224	„
Mittel	9226	cal.
oder	2 361 856	„ pro Gramm-Molekül.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.

Durch vielfach wiederholte fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia in alkoholischer Lösung von Kerzenstearinsäure dargestellt. Schmelzpunkt 69,2°.

Wärmewerth pro Gramm	a) 9420	cal.
	b) 9438	„
Mittel	9429	cal.
oder	2 677 836	„ pro Gramm-Molekül.

[1]) a) 0,3900 Grm. Subst. = 1,0730 Grm. CO_2 = 0,2926 Grm. = 75,0% C.
0,4380 „ H_2O = 0,04867 „ = 12,5 „ H.
b) 0,393 „ „ = 1,082 „ CO_2 = 0,2951 „ = 75,1 „ C.
0,441 „ H_2O = 0,049 „ = 12,5 „ H.

Vergleicht man den Wärmewerth der Stearinsäure mit dem der Myristinsäure, so ergiebt sich für eine Differenz der Zusammensetzung von CH_2 eine Differenz des Wärmewerthes von 156 231 cal. Vergleicht man andererseits den Wärmewerth der Caprinsäure mit dem von Louguinine gefundenen Werthe der Capronsäure, so ergiebt sich für die Differenz von je ein CH_2 in der Zusammensetzung eine Differenz des Wärmewerthes von 156 356 cal. Eine gleiche Regelmässigkeit findet nicht mehr zwischen der Caprinsäure und der Myristinsäure statt; es beträgt hier die Differenz des Wärmewerthes für CH_2 149 319 cal. Offenbar macht sich hier die Verschiedenheit des Aggregatzustandes geltend, die Caprinsäure kam im flüssigen, die Myristinsäure im festen Zustande zur Verbrennung. Aufschluss für diese Abweichung wird die Laurinsäure, mit deren Untersuchung wir gegenwärtig beschäftigt sind, geben.

Die Uebereinstimmung der Differenzen lässt es als thunlich erscheinen, die Werthe für die zwischen der Capronsäure und der Caprinsäure liegenden Säuren, sowie für die zwischen der Myristinsäure und der Stearinsäure, durch Interpolation zu ermitteln. Man erhält so folgende Reihe:

		Molecular-gewicht.	Wärmewerth pro Molekül.	Wärmewerth pro Gramm.
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	830 212	7157
Oenanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	986 568	7589
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	1 142 924	7937
Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	158	1 299 280	8223
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1 455 636	8463
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	186	—	—
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	—	—
Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	214	—	—
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2 052 912	9004
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	242	2 209 143	9129
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	2 365 374	9240
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	270	2 521 605	9339
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2 677 836	9429

Eine Controle für die Zulässigkeit der Interpolation gewährt die Bestimmung des Wärmewerthes der Palmitinsäure. Derselbe wurde gefunden zu 9226, während die Rechnung 9240 cal. pro Grm. ergab.

Fast genau gleiche Differenzen, wie bei den höheren Gliedern der Fettsäurereihe, ergeben sich auch für die Anfangsglieder. Der Wärmewerth der Essigsäure ist nach Berthelot u. Ogier[1]) 199,4 Cal., oder um $4 \times 157{,}7$ Cal. geringer, als der der Capronsäure.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.

Bei der Verbrennung von Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure ist es unbedingt nöthig, einen reichlichen Zusatz einer Substanz von hohem Wärmewerthe zu geben, weil sonst unverbrannte Produkte entweichen. Zur Verbrennung wurde die Säure zuerst durch Trocknen bei 60° und nach dem Verwittern anhaltend bei 100° getrocknet und vollständig von Krystallwasser befreit.

Wärmewerth pro Gramm	a)	573 cal.
	b)	562 „
	c)	577 „
Mittel		571 cal.
oder		51 390 „ pro Gramm-Molekül.

Zur Controle für die vollständige Verbrennung diente folgende Bestimmung: 1,000 Grm. Oxalsäure, 0,150 Grm. Rohrzucker, 0,622 Grm. Kerzenstearinsäure lieferten 2,926 Grm. CO_2, berechnet 2,914 Grm.

Berthelot[2]) giebt den Wärmewerth der Oxalsäure zu 60,0 Cal., eine wahrscheinlich zu hohe Zahl.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$.

	a)	1955 cal.
	b)	1953 „
	c)	1971 „
Mittel		1960 cal.
oder		203 840 „ pro Gramm-Molekül.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.

Chemisch reine, krystallisirte Bernsteinsäure, durch Trocknen bei 100° völlig von Feuchtigkeit befreit.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 23, 200.
[2]) Mécanique chimique I, S. 407.

Wärmewerth pro Gramm	a)	3025 cal.
	b)	3018 „
	c)	3013 „
	d)	3021 „
Mittel		3019 cal.
oder		356 242 „ pro Gramm-Molekül.

Korksäure, $C_8H_{14}O_4$.

Von Trommsdorf bezogenes Präparat, durch Umkrystallisiren weiter gereinigt.

	a)	5552 cal.
	b)	5559 „
	c)	5576 „
Mittel		5562 cal. pro Gramm
oder		967 788 „ pro Gramm-Molekül.

In der homologen Reihe der Oxalsäure bis zur Korksäure zeigen sich ebenso regelmässige Differenzen für den Werth CH_2, wie in der Fettsäurereihe. Die Differenz zwischen Oxalsäure und Malonsäure ist 152 450 cal., die zwischen Malonsäure und Bernsteinsäure beträgt 152 402 cal., die zwischen Bernsteinsäure und Korksäure endlich $4 \times 152\,887$ cal.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	1743 cal.
	b)	1742 „
	c)	1738 „
	d)	1759 „
	e)	1732 „
	f)	1757 „
Mittel		1745 cal.
oder		261 750 „ pro Gramm-Molekül.

Zur Controle der Vollständigkeit der Verbrennung wurde folgender Versuch ausgeführt: 1,000 Grm. Weinsäure, 0,350 Grm. Kerzenstearinsäure und 0,100 Grm. Rohrzucker lieferten 2,287 Grm. CO_2, berechnet 2,287 Grm.

Citronensäure, $C_6H_8O_7$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	2402 cal.
	b)	2396 „
	c)	2393 „
Mittel		2397 cal.
oder		460 224 „ pro Gramm-Molekül.

Benzoësäure, $C_7H_6O_2$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	6267 cal.
	b)	6306 „
	c)	6280 „
	d)	6270 „
Mittel		6281 cal.
oder		766 282 „ pro Gramm-Molekül.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	5166 cal.
	b)	5163 „
	c)	5157 „
Mittel		5162 cal.
oder		712 356 „ pro Gramm-Molekül.

Phtalsäure, $C_8H_6O_4$.

Wärmewerth pro Gramm	a)	4563 cal.
	b)	4557 „
Mittel		4560 cal.
oder		756 960 „ pro Gramm-Molekül.

9) Alkohole.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$.

Erhalten bei der Darstellung der Palmitinsäure (s. d.) aus gereinigtem Wallrath. Die von dem palmitinsauren Barium abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde verdampft; die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden zwei Mal aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 50°. Die Elementaranalyse[1]) lieferte folgende Werthe:

		Berechnet.
C	79,22	79,3
H	13,94	14,1

[1]) 0,2813 Grm. Subst. = 0,8170 Grm. CO_2 = 0,2228 Grm. = 79,20 % C.
0,3540 „ H_2O = 0,0390 „ = 13,86 „ H.
0,2864 „ „ = 0,8320 „ CO_2 = 0,2269 „ = 79,25 „ C.
0,3610 „ H_2O = 0,0401 „ = 14,00 „ H.

Wärmewerth pro Gramm	a)	10 408	cal.
	b)	10 392	„
	c)	10 328	„
	d)	10 340	„
	e)	10 302	„
	f)	10 316	„
Mittel		10 348	cal.
oder		2 504 216	„ pro Gramm-Molekül.

Glycerin, $C_3H_8O_3$.

Wasserhelles, syrupförmiges Glycerin wurde, um es von allem Wasser zu befreien, zwei Wochen lang im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt. Es hatte bei 15° 1,266 spec. Gew.

Wärmewerth pro Gramm	a)	4315	cal.
	b)	4344	„
	c)	4292	„
Mittel		4317	cal.
oder		397 164	„ pro Gramm-Molekül.

10) Alkohole der Phenolreihe.

Phenol, C_6H_6O.

Blendend weisse, trockne Phenolkrystalle.

Wärmewerth pro Gramm	a)	7682	cal.
	b)	7691	„
	c)	7670	„
Mittel		7681	cal.
oder		722 014	„ pro Gramm-Molekül.

Resorcin, $C_6H_6O_2$.

	a)	6078	cal.
	b)	6126	„
	c)	6115	„
	d)	6075	„
Mittel		6098	cal. pro Gramm
oder		670 780	„ pro Gramm-Molekül.

Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.

	a)	6086	cal.
	b)	6082	„
	c)	6074	„
Mittel		6075	cal. pro Gramm
oder		668 250	„ pro Gramm-Molekül.

Pyrogallol, $C_6H_6O_3$.

Chemisch reine, käufliche Pyrogallussäure.

Wärmewerth pro Gramm	a)	4870 cal.
	b)	4908 „
	c)	4864 „
	d)	4930 „
	e)	4909 „
	f)	4863 „
Mittel		4891 cal.
oder		616 266 „ pro Gramm-Molekül.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$.

Grosse, blendend weisse, von Schimmel u. Co. in Leipzig dargestellte Krystalle.

Wärmewerth pro Gramm	a)	8850 cal.
	b)	8868 „
	c)	8850 „
Mittel		8856 cal.
oder		1 328 400 „ pro Gramm-Molekül.

11) Aether.

Palmitinsäure-Cetyläther, $C_{32}H_{64}O_2$.

Darstellung s. Palmitinsäure. Die Elementaranalyse[1]) ergab folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.
C	80,25	80,00
H	13,21	13,33

Wärmewerth pro Gramm	a)	10 154 cal.
	b)	10 158 „
	c)	10 146 „
Mittel		10 153 cal.
oder		4 873 440 „ pro Gramm-Molekül.

[1]) 0,4600 Grm. Subst. = 1,3530 Grm. CO_2 = 0,369 Grm. = 80,20 % C.
0,5470 „ H_2O = 0,0608 „ = 13,22 „ H.
0,2834 „ „ = 0,8350 „ CO_2 = 0,2277 „ = 80,30 „ C.
0,3360 „ H_2O = 0,0373 „ = 13,20 „ H.

Trimyristin, $C_3H_5(O.C_{14}H_{27}O)_3$.

Darstellung s. Myristinsäure.

Wärmewerth pro Gramm	a) 9088 cal.	
	b) 9082 „	
Mittel	9085 cal.	
oder	6 559 370 „	pro Gramm-Molekül.

Aus den bekannten Wärmewerthen lässt sich die bei der Entstehung der Aether aus Alkoholen und Säuren stattfindende Wärmetönung berechnen.

Palmitinsäure-Cetyläther.

1 Mol. Palmitinsäure	2 361 856 cal.
1 Mol. Cetylalkohol	2 504 216 „
zusammen	4 866 074 cal.
1 Mol. Palmitinsäure-Cetyläther	4 873 440 „
Wärmetönung	— 7368 cal.

Trimyristin.

3 Mol. Myristinsäure	6 158 736 cal
1 Mol. Glycerin	397 164 „
zusammen	6 555 900 cal.
1 Mol. Trimyristin	6 559 370 „
Wärmetönung	— 3470 cal.

Diese negativ verlaufende Wärmetönung bei der Bildung der zusammengesetzten Aether ist für andere Aether längst bekannt. Ich gedenke hierauf, sowie auf eine Reihe von Beziehungen, welche sich aus den gewonnenen Zahlen ableiten lassen, in einer anderen Mittheilung zurückzukommen.

Zum Schluss habe ich meinen Assistenten, den Herren Dr. v. Rechenberg, Dr. Wilsing und Dr. Rodatz, für den bei der Ausführung der höchst mühevollen Beobachtungen bewiesenen Fleiss und Eifer meinen wärmsten Dank zu sagen.

Leipzig, im April 1885.

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Wilh. Ostwald.

Vierte Abhandlung.

Die Inversion des Rohrzuckers II.

In meiner ersten Arbeit über die Inversion des Rohrzuckers habe ich[1]) die Absicht ausgesprochen, die Inversionsgeschwindigkeiten möglichst zahlreicher Säuren zu bestimmen, um zu einem einigermaassen weit reichenden Ueberblick ihrer Affinitätsverhältnisse zu gelangen. Inzwischen hat sich zwischen den Reactionsgeschwindigkeiten der Säuren und ihrer elektrischen Leitfähigkeit ein so enger Parallelismus herausgestellt, dass durch die Bestimmung der letzteren ein weitaus ergiebigeres und bequemeres Hilfsmittel zur Erreichung desselben Zieles geboten ist. Ja, ich glaube aussprechen zu dürfen, dass die von mir seit dem Beginn meiner Affinitätsmessungen festgehaltene Aufgabe, eine Messmethode zu finden, durch welche Affinitätsgrössen frei von allen Nebenumständen mit einer, nur durch die Fehler der experimentellen Ausführung begrenzten Genauigkeit bestimmt werden können, auf diesem Wege gelöst worden ist.

Zur Unterstützung dieser Meinung will ich zunächst in der gegenwärtigen Abhandlung zeigen, dass die von mir jüngst gefundenen eigenthümlichen Verhältnisse der elektrischen Leitfähigkeit der schwachen Säuren bei verschiedenen Verdünnungen[2]) in den entsprechenden Inversionsgeschwindigkeiten ihr getreues Spiegelbild haben. Ihre eigentliche Begründung und Vertiefung kann dieselbe indessen erst in einer demnächst zu veröffentlichenden Abhandlung erfahren, in welcher ich das allgemeine Gesetz des Verdünnungseinflusses darlegen werde.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 406 (1884).
[2]) Das. [2] **30**, 231 (1884).

Die Ausführung der Inversionsbestimmungen geschah nach der in meiner früheren Abhandlung geschilderten Methode. Nur erforderten die verdünnteren Säuren eine sehr viel längere Beobachtungsdauer, durch welche die experimentellen Schwierigkeiten erheblich gesteigert wurden. Zwar gelang die Erhaltung einer constanten Temperatur mit Hülfe der von mir bereits früher beschriebenen Thermostaten, denen ich noch mehrfach vergrösserte Dimensionen gab, ohne Schwierigkeit[1]), dagegen zeigte sich in dem Auftreten von Schimmelpilzen in den zuckerhaltigen Flüssigkeiten ein nur schwierig zu überwindendes Hinderniss. Ein Zusatz der gewöhnlichen Antiseptica, Sublimat, Phenol oder dergl. verbot sich dadurch, dass dieselben entweder eine eigene invertirende Wirkung ausüben, oder doch die der in sehr geringen Mengen angewandten Säuren beeinflussen konnten. Indifferente Mittel, wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, erfuhren allmähliche Zersetzung in der Zuckerlösung, trübten dieselbe und lieferten invertirende Zersetzungsprodukte. Ein Desinficiren der Versuchsflüssigkeiten durch Kochen war selbstverständlich ausgeschlossen. Nach langen Versuchen und nachdem mir wiederholt angefangene Versuchsreihen verloren gegangen waren, fand ich endlich zwei Mittel, die Pilzwucherungen zu verhindern, ohne die Reaction zu beeinträchtigen: Petroleum und Campher.

Wenn man in die Vorrathflasche, welche die zu verwendende Zuckerlösung enthält, einige Stücke Campher thut, und die Korkstopfen, welche zum Verschluss der im Thermostaten stehenden Versuchsgläschen dienen, mit Petroleum tränkt, so gelingt es fast sicher, das Auftreten der Schimmelpilze zu verhindern. Diese stören nicht nur durch die Trübung der Flüssigkeit, welche sie veranlassen, sondern viel mehr durch die sehr erhebliche invertirende Wirkung, welche sie auf den Zucker ausüben.

Durch die oben erwähnten Schwierigkeiten bin ich ver-

---

[1]) Ein im Juni 1884 aufgestellter Thermostat functionirt noch gegenwärtig (April 1885) vollkommen regelmässig, ohne inzwischen in seiner Temperatur um mehr als ein zehntel Grad geschwankt zu haben.

hindert worden, meine Untersuchung in dem Umfang durchzuführen, in welchem ich sie angelegt hatte. Doch hoffe ich, dass auch die vorhandenen Daten keinen Zweifel daran lassen werden, dass die erwähnte Beziehung zwischen Inversionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit auch bei verschiedenen Verdünnungsgraden bestehen bleibt.

Zu den Versuchen diente eine Zuckerlösung von 20 Proc., mit welcher alle Bestimmungen gemacht wurden.

Die Säuren wurden in normaler, fünftel- oder fünfzigstelnormaler Lösung mit dem gleichen Volum der Zuckerlösung zur Wechselwirkung gebracht, so dass die schliesslichen Verdünnungen halb-, zehntel- und hundertstel-normal waren. Die nachstehenden Tabellen sind ganz wie die meiner früheren Abhandlung angeordnet; unter t steht die Zeit in Minuten, unter w der beobachtete Drehungswinkel, alsdann folgt die Grösse $\log \frac{b}{b-x}$ und schliesslich der Quotient dieser durch die Zeit, die Constante Ca, wo a das Säureäquivalent im Liter der Lösung ist.

Der Drehungswinkel der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Zuckerlösung war 14°,04, welcher Werth für $t = 0$ gilt; der der vollkommen invertirten Lösung ($t = \infty$) betrug $-4°,13$; diese Werthe gelten für die ganze Versuchsreihe.

Tab. I. Ameisensäure.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
		Verdünnung 2 Liter.			
4324	8,94°	8,99°	8,97	1421	0,3265
7130	6,36	6,38	6,37	2382	0,3341
10150	4,24	4,25	4,25	3361	0,3311
13353	2,37	2,36	2,37	4463	0,3342
					0,3315
		Verdünnung 10 Liter.			
13358	7,97	7,93	7,95	1773	0,1327
33048	2,44	2,43	2,44	4418	0,1336
63613	−1,78	−1,75	−1,77	8864	0,1393
					0,1352
		Verdünnung 100 Liter.			
33130	9,53	9,57	9,55	1233	0,03722

Reducirt man die erhaltenen Zahlen durch Multiplication mit 2, resp. 10 und 100 auf gleiche Säuremengen, so erhält man folgende Werthe:

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,663	6,51	9,8
10	1,352	13,96	10,3
100	3,72	40,4	10,9

Unter II steht die äquivalente Leitfähigkeit einer gleich verdünnten Ameisensäure in willkürlicher Einheit, unter III endlich das Verhältniss beider. Wie man sieht, ist dasselbe einigermaassen constant, doch nimmt es mit zunehmender Verdünnung zu. Ich werde später auf diese Erscheinung eingehen.

Tab. II. Essigsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
7132	11,25°	11,27°	11,26°	721	0,1011
14489	8,78	8,80	8,79	1481	0,1022
33091	4,33	4,40	4,37	3300	0,0998
63724	0,08	0,19	0,14	6289	0,0988
					0,1005

Verdünnung 10 Liter.

33058	8,90	8,96	8,93	1884	0,04340
63623	5,62	5,59	5,61	2707	0,04256
					0,04298

Liter	I.	II.	III.
2	0,201	1,925	9,6
10	0,430	4,396	10,2

Tab. III. Propionsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	w II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
14454	9,89°	9,91°	9,90°	1123	0,0777
33059	5,92	6,04	5,98	2546	0,0770
63685	1,77	1,77	1,77	4884	0,0767
					0,0771

Verdünnung 10 Liter.

33086	9,83	9,84	9,84	1142	0,03456
63541	6,95	7,01	6,98	2137	0,03354
					0,03410

Verdünnung 100 Liter.

64722	11,58	11,59	11,59	630	0,00974

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,1542	1,462	9,48
10	0,3410	3,516	10,31
100	0,974	11,11	11,41

Tab. IV. Buttersäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
14445	9,83°	9,83°	9,83°	1144	0,0792
33047	5,85	5,85	5,85	2602	0,0788
63635	1,45	1,64	1,55	5049	0,0794
					0,0791

Verdünnung 10 Liter.

33075	9,58	9,69	9,64	1204	0,03641
63545	6,50	6,78	6,62	2280	0,03590
					0,03616

Verdünnung 100 Liter.

64687	11,54	11,50	11,52	649	0,01003

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,1582	1,459	9,23
10	0,3616	3,706	10,25
100	1,003	11,63	11,60

Tab. V. Bernsteinsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
7047	10,77°	10,78°	10,78°	859	0,1219
14426	8,07	8,04	8,06	1734	0,1205
33119	3,13	3,11	3,12	3990	0,1205
63637	— 1,14	— 1,02	— 1,08	7750	0,1218
					0,1211

Verdünnung 10 Liter.

33056	8,04	8,06	8,05	1737	0,0526
63608	3,99	4,07	4,03	3477	0,0546
					0,0536

Verdünnung 100 Liter.

64639	10,36	10,30	10,33	1013	0,02016

Verdünnung	I.	II.	III.
2	0,242	2,40	9,98
10	0,536	5,40	10,07
100	2,016	21,36	10,60

Die untersuchten fünf schwachen Säuren zeigen somit sämmtlich das charakteristische starke Ansteigen der Reactionscoëfficienten. Im Gegensatz dazu nehmen die Coëfficienten der starken Säuren mit steigender Verdünnung nicht nur nicht zu, sondern sogar etwas ab; die elektrische Leitfähigkeit zeigt, wie aus meinen früheren Messungen hervorgeht, ein geringes Ansteigen. Es liegt hier also eine ganz analoge Beziehung beider Eigenschaften vor, wie in den oben mitgetheilten Fällen; das Verhältniss Leitfähigkeit : Inversionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Verdünnung zu. Nachstehend folgen die Zahlenbelege.

Tab. VI. Salpetersäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
73	8,81°	8,87°	8,84°	1464	20,05
123	6,18	6,23	6,21	2448	19,90
162	4,44	4,48	4,46	3254	20,10
213	2,66	2,65	2,66	4275	20,09
378	— 1,02	— 1,02	— 1,02	7665	20,30
∞	— 4,16	—	— 4,16		20,09

Verdünnung 10 Liter.

916	4,89	4,90	4,99	3037	3,316
983	4,44	4,41	4,43	3269	3,325
1248	2,91	2,89	2,90	4124	3,305
1392	2,13	2,12	2,13	4627	3,323
1460	1,86	1,83	1,85	4825	3,298
					3,313

Verdünnung 100 Liter.

6743	7,01	7,08	7,05	2109	0,3128
9943	4,64	4,53	4,59	3190	0,3210
					0,3169

Verdünnung	I.	II.	III.
2	40,2	293	7,29
10	33,1	319	9,64
100	31,7	333	10,54

Tab. VII. Chlorwasserstoffsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
62	9,42°	9,43°	9,43°	1271	20,50
112	6,60	6,59	6,60	2288	20,43
150	4,81	4,84	4,83	3071	20,47
202	2,87	2,90	2,89	4130	20,41
368	— 0,97	— 0,98	— 0,98	7610	20,68
∞	— 4,13	— 4,15	— 4,14		20,52

Verdünnung 10 Liter.

942	4,61	4,63	4,62	3175	3,372
1017	4,24	4,26	4,25	3361	3,307
1274	2,67	2,73	2,70	4249	3,335
1412	2,05	2,07	2,06	4676	3,311
1486	1,65	1,65	1,65	4973	3,348
					3,335

Verdünnung 100 Liter.

6767	7,02	7,02	7,02	2128	0,3142
9979	4,74	4,74	4,74	3115	0,3121
11167	4,01	4,02	4,02	3483	0,3120
					0,3128

Verdünnung	I.	II.	III.
2	41,0	294	7,17
10	33,4	326	9,76
100	31,3	334	10,67

Tab. VIII. Bromwasserstoffsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
67	8,66°	8,67°	8,67°	1521	22,71
117	5,86	5,83	5,85	2602	22,23
157	4,01	4,03	4,02	3483	22,20
208	2,12	2,16	2,14	4621	22,23
373	— 1,46	— 1,46	— 1,46	8327	22,33
∞	— 4,16	— 4,13	— 4,15		22,34

Verdünnung 10 Liter.

927	4,61	4,62	4,62	3175	3,428
993	4,17	4,16	4,17	3403	3,430
1259	2,65	2,65	2,65	4281	3,400
1400	1,96	1,97	1,97	4740	3,386
1471	1,61	1,62	1,62	4996	3,396
					3,408

Verdünnung 100 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
6750	6,96°	6,99°	6,98°	2137	0,3165
9951	4,62	4,63	4,63	3169	0,3185
					0,3175

Verdünnung	I.	II.	III.
2	44,7	301	6,71
10	34,1	328	9,62
100	31,8	343	10,80

Tab. IX. Schwefelsäure.

Verdünnung 2 Liter.

t	w I.	II.	Mittel	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
79	10,86°	10,82°	10,84°	842	10,66
166	7,97	7,95	7,96	1769	10,65
335	3,87	3,87	3,87	3563	10,65
518	0,89	0,92	0,91	5569	10,72
∞	— 4,12	— 4,13	— 4,13		10,67
		Verdünnung 10 Liter.			
963	7,52	7,51	7,52	1930	2,004
1029	7,17	7,12	7,15	2070	2,011
1294	5,73	5,69	5,71	2663	2,058
2157	1,49	1,47	1,48	5095	2,160
2430	1,28	1,27	1,28	5261	2,170
					2,081
		Verdünnung 100 Liter.			
6723	7,96	7,99	7,98	1762	0,2620
9926	5,75	5,68	5,72	2659	0,2678
					0,2649

Verdünnung	I.	II.	III.
2	21,3	183	8,65
10	20,8	208	10,00
100	26,5	275	10,38

Während auch hier im Allgemeinen die Beziehung zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit denselben Gang zeigen, wie bei schwachen Säuren, sind die Unterschiede der Verhältnisszahlen viel mehr von der Verdünnung abhängig geworden; sie streben indessen mit wachsender Verdünnung beiderseits naheliegenden Endwerthen zu. Von einer strengen Proportionalität beider Grössen kann

daher nicht die Rede sein; wohl aber macht die Gesammtheit der Erscheinungen den Eindruck, als sei hier oder dort eine störende Ursache wirksam, welche die vorhandene Beziehung trübt.

In der That ist bei der Entwicklung der Inversionsgleichung angenommen worden, dass zwischen dem Zucker und der Säure die Wirkung proportional der Menge sowohl der einen, wie der anderen erfolgt. Diese Annahme findet sich allerdings bewährt, wenn, wie beim Inversionsverlauf stattfindet, für den verschwindenden Rohrzucker die entsprechende Menge Invertzucker in der Flüssigkeit entsteht, nicht mehr aber, wenn man von vornherein verschiedene Mengen Rohrzucker anwendet. Von einer etwa 80procent. Zuckerlösung ausgehend, stellte ich weitere Lösungen her, welche die Hälfte, ein Viertel und ein Zehntel der Zuckermenge in gleichem Volum enthielten, und invertirte dieselben mit einem gleichen Volum normaler Salzsäure. Der oben gemachten Voraussetzung gemäss hätte die Inversionsgeschwindigkeit in diesen Proben überall gleich sein müssen; statt dessen änderte sie sich sehr erheblich.

Die nachstehenden Tabellen sind etwas anders geordnet, als die früheren, da als $t = 0$ nicht der Moment angenommen wurde, in welchem die Lösungen in Berührung kamen, sondern der Augenblick der ersten Ablesung; daher hat jede Beobachtungsreihe gesondert berechnet werden müssen.

Tab. X. 40 Proc. Zucker.

t	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
0	50,46	—	—	51,87	—	—
59	28,30	1700	28,84	29,18	1706	28,93
115	13,60	3363	29,25	13,94	3395	29,54
166	4,44	4852	29,21	5,54	4734	28,52
214	— 1,88	6271	29,32	— 1,58	6289	29,41
339	—10,87	9830	29,00	—11,05	10035	29,62
∞	—17,98	—	29,12	—17,98	—	29,20

Tab. XI. 20 Proc. Zucker.

t	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca	w	$\log \frac{b}{b-x}$	Ca
0	25,62	—	—	25,54	—	—
51	16,76	1313	22,66	16,64	1325	22,87
114	10,30	2604	22,85	10,31	2596	22,76
164	6,00	3741	22,82	5,82	3795	23,14
212	2,74	4855	22,91	2,72	4868	22,97
337	— 2,61	7702	22,88	— 2,59	7721	22,92
∞	— 8,37	—	22,82	— 8,32	—	22,92

Tab. XII. 10 Proc. Zucker.

0	12,90	—	—	12,88	—	—
57	8,98	1152	20,23	8,93	1165	20,46
113	5,94	2320	20,53	5,83	2366	20,94
163	3,79	3391	20,81	3,81	3380	20,74
210	2,25	4363	20,78	2,22	4377	20,83
335	— 0,46	6871	20,52	— 0,45	6860	20,48
∞	— 3,91	—	20,57	— 3,91	—	20,69

Tab. XIII. 4 Proc. Zucker.

0	5,27	—	—	5,28	—	—
57	3,82	1061	18,63	3,83	1061	18,63
112	2,63	2130	19,46	2,66	2158	19,26
161	1,88	3070	19,12	1,87	3091	19,20
208	1,29	3925	18,88	1,22	4047	19,46
333	0,09	6459	19,40	0,09	6459	19,40
∞	— 1,42	—	19,10	— 1,41	—	19,19

Nachstehend finden sich die Mittelwerthe der Inversionsgeschwindigkeiten zusammengestellt:

Zuckermenge	C
40 Proc.	58,32
20 „	45,74
10 „	41,26
4 „	38,29

Die Geschwindigkeitsconstanten ändern sich mit der Zuckermenge fast im Verhältniss von drei zu zwei. Es ist also unzweifelhaft, dass der Inversionsvorgang unter dem Einfluss von Nebenwirkungen steht, welche um so mehr zu Tage treten, je concentrirter die Lösungen sind. Diesem

Befunde entsprechen aber genau die oben hervorgehobenen Unterschiede der Verhältnisse zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der Inversionsgeschwindigkeit.

Welcher Art diese Nebenwirkungen sind, und nach welchen Gesetzen sie erfolgen, habe ich nicht zu erforschen unternommen; ich kann daher auch nicht sagen, ob dieselben die Unterschiede zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit vollständig erklären. Doch ist es natürlich, der letzteren Grösse, bei welcher die für die Säuren charakteristische moleculare Beweglichkeit rein und unbeeinflusst durch fremde Stoffe zum Ausdruck gelangt, die entscheidende Bedeutung zuzuschreiben, um so mehr, als bei dieser der Einfluss der Verdünnung fassbaren Gesetzen unterliegt, während die Inversionsgeschwindigkeit der verschiedenen Säuren mit der Verdünnung bald zu- und bald abnimmt, ja bei der Schwefelsäure (Tab. IX) absinkend durch ein Minimum geht, um dann wieder anzusteigen.

Wenn ich das Ergebniss dieser Arbeit zusammenfasse, so kann ich sagen, dass die früher an verschiedenen Säuren gefundene nahe Proportionalität der Reactionsgeschwindigkeit und des elektrischen Leitvermögens sich angenähert auch bei sehr verschiedenen Concentrationen bewährt hat. Doch ist ein vollständiger Parallelismus nicht vorhanden. Als Ursache der Störung ist die Gegenwart des Zuckers erkannt worden, durch welche eine um so grössere Beschleunigung bewirkt wird, je mehr Zucker im Verhältniss zur Säure zugegen ist.

Zum Schlusse sage ich Herrn J. Spohr, welcher mir freundlichst einige Messungen abgenommen hat, meinen besten Dank.

Riga, April 1885.

Ueber die Darstellung einiger mehratomiger Alkohole und ihrer Derivate mittelst unterchloriger Säure;

vorläufige Mittheilung

von

S. Reformatsky.

Bis jetzt ist nur eine sehr unbedeutende Zahl mehratomiger Alkohole bekannt, welche in einem Moleküle mehr als zwei Hydroxyle enthalten; dieser Umstand erklärt sich einmal aus Mangel an dem für die Gewinnung der genannten Alkohole nöthigen Material, sodann auch aus dem Mangel an Methoden, die genannten Alkohole in reinem Zustande und in genügender Quantität darzustellen.

Da ich über einen ziemlich reichlichen Vorrath ungesättigter Verbindungen verfügte, die in dem hiesigen Laboratorium synthetisch dargestellt waren, so unternahm ich, auf den Vorschlag und unter Leitung des Hrn. Prof. A. Saytzeff, eine Reihe von Untersuchungen über den Vorgang der Vereinigung von unterchloriger Säure mit obengenannten Verbindungen in der Absicht, die auf diese Weise erhaltenen Chlorhydrine in die betreffenden Oxyde überzuführen und, durch Addition der Elemente von Wasser, aus letzteren die gewünschten mehratomigen Alkohole zu gewinnen.

Diese Methode hat, wenn auch nicht eine theoretische, so doch eine Ausbeute geliefert, welche die von Michael Saytzeff[1]) bei der Darstellung des fünfatomigen Alkohols aus dem Diallylcarbinol erzielte weit übertrifft.

Nach der angezeigten Methode habe ich schon aus Allyldimethylcarbinol Hexylglycerin erhalten, welches wahrscheinlich mit dem Glycerin von P. Orloff[2]) identisch ist, und aus Diallylcarbinol habe ich, anstatt des erwarteten fünfatomigen Alkohols, das erste Oxyd derselben erhalten:

$$C_7H_{11}(OH)_5 - H_2O = C_7H_{11}O(OH)_3;$$

das letzte Produkt ist, wie es scheint, mit dem Oxyd, welches M. Saytzeff[3]) beschrieben hat, identisch.

Ausser den Alkoholen, welche im hiesigen Laboratorium erhalten sind, habe ich die Absicht, die Untersuchung in

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 185, 138.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 281.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 185, 141.

oben genannter Richtung auch auf einige andere ungesättigte Verbindungen auszudehnen, nämlich auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit zwei und drei doppelten Kohlenstoffbindungen.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir das Recht vorbehalten, die erwähnten Studien fortzusetzen.

Kasan, Laboratorium von Al. Saytzeff, April 1885.

Synthese der tertiären gesättigten Alkohole aus den Ketonen;

vorläufige Mittheilung

von

Alexander Saytzeff.

Nachdem das Diäthylcarbinol von G. Wagner und mir[1]), durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Ameisensäureäther, synthetisch dargestellt war und besonders von G. Wagner[2]) in seiner Arbeit über die Synthese secundärer Alkohole durch Einwirkung gesättigter zinkorganischer Verbindungen auf Aldehyde näher untersucht war, konnte man naturgemäss erwarten, dass auch die Ketone, gleich den Aldehyden, mit den gesättigten Zinkalkylen sich vereinigen und zinkorganische Sauerstoffverbindungen bilden, die nach Zersetzung durch Wasser tertiäre Alkohole geben werden:

$$\left.\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ R \end{matrix} + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right\} Zn = R{-}\begin{matrix} R \\ | \\ CO\,Zn\,R \\ | \\ R \end{matrix};$$

$$R{-}\begin{matrix} R \\ | \\ C\,.\,O\,Zn\,R \\ | \\ R \end{matrix} + 2H_2O = R{-}\begin{matrix} R \\ | \\ C\,.\,OH \\ | \\ R \end{matrix} + R\,.\,H + Zn(OH)_2\,.$$

In der Literatur finden sich jedoch Angaben, welche der gehegten Vermuthung widersprechen. Die Unter-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 175, 351.

[2]) G. Wagner, „Synthese der secundären Alkohole und ihre Oxydation.“ Dissertation in russischer Sprache. Petersburg 1885.

suchungen von F. Beilstein u. R. Rieth[1]) über Aceton, die durch Arbeiten von A. Butlerow[2]) und D. Pawlow[3]) bestätigt sind, und ausserdem die Untersuchungen von D. Pawlow[4]) über Methyläthylketon, Methylisopropylketon nnd Methylisobutylketon haben gezeigt, dass die Ketone den Zinkalkylen das Wasser abgeben und Condensationsprodukte liefern.

Betrachtet man die Constitution der untersuchten Ketone, so kann man zur Vermuthung kommen, dass die eben erwähnte Abweichung in dem Verhalten der Ketone zu den Zinkalkylen davon abhänge, dass alle bis jetzt untersuchten Ketone in ihrer Zusammensetzung neben Carbonyl das Radical Methyl enthalten und folglich eine solche Constitution besitzen, welche ihnen im Allgemeinen die Fähigkeit giebt, bei der Einwirkung von wasserentziehenden Stoffen Wasser zu verlieren und Condensationsprodukte zu liefern.

Die ausgesprochene Voraussetzung liess es wünschenswerth erscheinen, die Untersuchung in der angezeigten Richtung mit Ketonen, welche kein Methyl in Zusammenhang mit Carbonyl enthalten, vorzunehmen.

Bis jetzt habe ich mit A. Tschebotarew und Fürst S. Barataew das Verhalten des Dipropylketons (Butyron) und des Diäthylketons (Propion) zu Jodäthyl und Zink und mit A. Gortalow das Verhalten des Butyrons zu Jodmethyl und Zink untersucht. In allen drei Fällen erhielten wir die Verbindung des Ketons mit Zinkalkyl und, nach Zersetzung des Produktes mit Wasser, die entsprechenden tertiären Alkohole: Aethyldipropyl-, Triäthyl- und Methyldipropylcarbinol.

Die Einzelnheiten dieser Untersuchungen werden wir nach Abschluss noch anderer, in derselben Richtung unternommener Arbeiten mittheilen.

Kasan, im April 1885.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126, 245.
[2]) Zeitschr. Chem. 1864, S. 385.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 188, 130 u. 133.
[4]) Das. 188, 136.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

22. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen;

von

J. Kanonnikoff.

Gladstone's, Landolt's, Brühl's u. A. Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen haben der Wissenschaft ein ganz neues Gebiet von grosser Bedeutung eröffnet. Um so wichtiger und nothwendiger erscheint uns eine weitere Bearbeitung und Prüfung der von diesen Forschern erhaltenen Resultate, und dies soll eben die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein.

Wenden wir uns zunächst zur Erörterung der Frage, welchen Einfluss der Aggregatzustand eines Körpers auf dessen Lichtbrechungsvermögen im Allgemeinen und der Uebergang in den gelösten Zustand im Besonderen hat. Für die Beantwortung der ersten Hälfte derselben giebt es in der betreffenden Literatur schon Material genug, und brauchte dasselbe nur gesammelt und geordnet zu werden; die Lösung der anderen hingegen erforderte neue Untersuchungen, die von mir zu diesem Zwecke ausgeführt wurden.

Bei der Bestimmung des Brechungsexponenten und der Dichtigkeit wich ich in meinen Arbeiten von der gewöhnlichen Methode nicht ab.

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten bediente ich mich des Spectrogoniometers von Fuess in Berlin; ich kann nicht umhin, dasselbe seiner Bequemlichkeit und Genauigkeit halber ganz besonders zu empfehlen. Der Kreis meines Apparates war mit Theilungen versehen, welche die Winkel mit einer Genauigkeit bis zu 15″ zu bestimmen gestatteten, wodurch es möglich wurde, dieselbe bei dem Brechungsexponenten bis zu einer Einheit der vierten Decimalziffer zu bringen. Ueberdies wurde jede Beobachtung

(für die Linien *C*, *D* und *F*) mehrere Male wiederholt, und die Mittelzahl derselben genommen, so dass, wie ich glaube, die Genauigkeit meiner Bestimmungen die oben erwähnte übertrifft. Der Brechungsexponent für den unendlichen Strahl wurde aus den Brechungsexponenten der Linien α und β berechnet.

Die Dichtigkeit wurde mittelst Sprengel's Pyknometer bei derselben Temperatur, wie der Brechungsexponent, bestimmt. Ein jeder Versuch wurde wiederholt, in Folge dessen die Grössen für *d* mit einer Genauigkeit von 4—5 Einheiten der 5. Decimalziffer erhalten wurden. Die gefundenen Grössen wurden auf das Wasser bei 20°, bezogen auf 4°, berechnet nach der Formel:

$$D^t_{4^\circ} = \frac{m}{w}(1 + [T - t]\,0{,}000025)\,(Q - \lambda) + \lambda.$$ [1])

Q nahm ich aus Rosetti's Tabellen; $\lambda = 0{,}0012$.

Um den Procentgehalt zu bestimmen, schüttete ich in einen kleinen Probirkolben mit eingeriebenem Stöpsel eine gewisse Quantität der gewogenen Substanz und goss dann die zur Auflösung derselben nöthige Menge des Lösungsmittels hinein, die dann durch abermaliges Abwägen bestimmt wurde. Mit jeder Substanz wurde nur dann experimentirt, wenn ihre Reinheit festgestellt worden war. Die von mir durch diese Versuche erhaltenen Resultate wird man in den am Schluss mitgetheilten Tabellen I—III verzeichnet finden. In den Tabellen IV—VIII führe ich die Beobachtungen an, die ich in der betreffenden Literatur gefunden und hinsichtlich derer ich mich genöthigt sehe, einige Worte zu sagen.

Für die Gase schöpfte ich die Thatsachen aus Mascart's[2]) Beobachtungen. Ursprünglich waren sie für die Linie *D* gemacht, sind aber von mir mit dem molecularen, für den unendlichen Strahl berechneten Lichtbrechungsvermögen verglichen worden, was weit richtiger ist, da die Dispersion dieser Körper eine sehr geringe ist, wie es fol-

[1]) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen, S. 138.

[2]) Ann. de l'école normale 1877 [2] 6, 9; Compt. rend. 86, 1182.

gende, von mir nach Ketteler's Beobachtungen[1]) berechneten Beispiele zeigen. Ketteler fand:

		$\overset{n}{\text{Li}}$	$\overset{n}{\text{Tl}}$
1)	CO_2 =	1,00044768	1,00045072
2)	SO_2 =	1,00068155	1,00069021
3)	N =	1,00029370	1,00029570

woraus folgt:

	$\frac{\overset{n-1}{\text{Li}}}{d}$	$p\frac{\overset{n-1}{\text{Li}}}{d}$	$\frac{\overset{n-1}{\text{Tl}}}{d}$	$p\frac{\overset{n-1}{\text{Tl}}}{d}$
1) CO_2 =	0,2272	10,00	0,2287	10,06
2) SO_2 =	0,2380	15,29	0,2408	15,41
3) N =	0,2342	3,28	0,2350	3,29

woraus hervorgeht, dass ungeachtet der bedeutenden Differenz in der Wellenlänge, welche für $\lambda_{Li} = 6{,}706$ und für $\lambda_{Tl} = 5{,}3495$ ist, das Ergebniss der Berechnung des Lichtbrechungsvermögens beider Strahlen dasselbe ist, da von irgend einer Bedeutung des zwischen ihnen gefundenen Unterschiedes, in maximo = 0,1, nicht die Rede sein kann.

Um das specifische Lichtbrechungsvermögen gasartiger Körper zu bestimmen, wurde die theoretische Dampfdichte derselben genommen, auf's Neue in Bezug auf das Wasser bei 20° und 4° berechnet, und, da einige von Mascart's Beobachtungen bei 12° ausgeführt waren, so wurde die gefundene Grösse für die Dichtigkeit auch noch auf diese Temperatur reducirt.

Bei der Bestimmung des specifischen Lichtbrechungsvermögens der festen krystallinischen Körper wurde die Grösse des mittleren Brechungsexponenten oder des der Hauptaxe entsprechenden genommen, folglich für die dreiaxigen Krystalle β, für die zweiaxigen ω.

Die in den Tabellen enthaltenen Resultate der Beobachtungen erlauben einige Schlüsse bezüglich des Lichtbrechungsvermögens chemischer Verbindungen zu ziehen. Obenan steht hier der Einfluss des Aggregatzustandes, der Temperatur und der chemischen Constitution der Substanz. Zu diesen wenden wir uns denn auch zuerst, um später zu

[1]) Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

den Schlüssen über die chemische Constitution der Körper überzugehen, zu denen uns das Studium des Lichtbrechungsvermögens gewisser Substanzen führt.

1) Ueber den Einfluss des Aggregatzustandes auf das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen.

Beginnen wir mit den Gasen. — In den folgenden Tabellen sind unter I und II die Grössen des specifischen und molecularen Lichtbrechungsvermögens einiger Substanzen im Gas- und Dampfzustande, unter III und IV das specifische und moleculare Refractionsvermögen derselben im flüssigen Zustande, und unter V die auf Grund ihrer Formeln berechneten theoretischen Grössen verzeichnet.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
1. Essigaldehyd, C_2H_4O	0,4280	18,83	0,4132	18,18	18,17	Landolt
2. Aethyläther, $C_4H_{10}O$	0,4842	35,82	0,4802	35,53	35,05	„
3. Aethylalkohol, C_2H_6O	0,4465	20,52	0,4415	20,31	20,17	„
4. Aceton, C_3H_6O	0,4400	25,52	0,4405	25,55	25,61	„
5. Ameisensaur. Aethyl, $C_3H_6O_2$	0,3736	28,05	0,3866	28,61	28,32	„
6. Chloroform, $CHCl_3$	0,2849	34,04	0,2899	34,64	34,74	Kanonnikoff
7. Amylen, C_5H_{10}	0,5616	39,31	0,5613	39,29	39,20	Brühl
8. Schwefl. Säure, SO_2	0,2455	15,71	0,2393	15,32	—	Ketteler
9. Wasser, H_2O	0,3194	5,75	0,3245	5,84	5,87	Landolt
10. Schwefelkohlenstoff, CS_2	0,4536	34,47	0,4517	34,33	—	Haagen

Diese Beispiele beweisen mit völliger Klarheit, dass bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den Gaszustand das Lichtbrechungsvermögen der Substanzen keine Veränderung erleidet.

Zu demselben Resultate gelangen wir, wenn wir mit solchen Gasen experimentiren, deren Lichtbrechungsvermögen für ihren Flüssigkeitszustand zwar noch unbekannt ist, deren moleculares Refractionsvermögen wir jedoch mit derjenigen theoretischen Grösse vergleichen, welche aus der gegebenen Formel mittelst der Refractionsäquivalente der Elemente berechnet wird. In vorliegender Tabelle bezeichnen wir

unter I das specifische, unter II das moleculare Refractionsvermögen der Substanz im Gas- oder Dampfzustande, unter III die theoretische Grösse desselben.

	I.	II.	III.
1. Sumpfgas, CH_4	0,6475	10,36	10,02
2. Methyläther, C_2H_6O	0,4439	20,42	20,17
3. Pentan, C_5H_{12}	0,5516	39,71	39,78
4. Propylen, C_3H_6	0,6185	25,90	22,80
5. Aethylen, C_2H_4	0,6000	16,80	16,88
6. Chlor, Cl	0,2536	9,00	9,53
7. Chlorwasserstoff, ClH	0,2851	10,41	10,82
8. Ammoniak, NH_3	0,5174	8,79	9,22

Wir ersehen daraus, dass das Refractionsvermögen flüssiger Körper bei dem Uebergang in den Dampfzustand keine Veränderung erleidet, und dass folglich auf dieselben in vollem Maasse diejenigen Resultate hinsichtlich der Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der chemischen Constitution der Körper Anwendung finden können, zu denen das Studium des Refractionsvermögens flüssiger Körper führt.

Was das Lichtbrechungsvermögen fester Körper betrifft, so haben wir es hier mit einem reichhaltigen Material zu thun, welches aber in den Arbeiten verschiedener Forscher zerstreut ist, die überdies Zwecke anderer Art, hauptsächlich krystallographische, verfolgten. In den weiter unten angeführten Tabellen sind alle Beobachtungen verzeichnet, die ich in der betreffenden Literatur auffinden konnte und mit deren Hülfe ich das specifische und moleculare Refractionsvermögen fester Körper bestimmte. Zur Interpretation dieses Materials muss jedoch von verschiedenen Standpunkten ausgegangen werden.

Was erstens die Bestimmung des Refractionsvermögens eines und desselben Körpers im festen und flüssigen Zustande betrifft, so ist hierüber noch wenig festgestellt; doch erhellt schon aus diesem Wenigen, dass bei dem Uebergang aus einem Zustande in den anderen hierin keine Veränderung vor sich geht. So haben wir für das Eis:

$$\frac{n_\alpha - 1}{d} = 0{,}3337 \quad \text{und} \quad P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 6{,}00 \text{ (Reusch)};$$

für das Wasser: 0,3313 und 5,95. Entsprechende Resultate liefern nach Damien der feste und flüssige Phosphor.

Phosphor im festen Zustande:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5617 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 17{,}41.$$

Phosphor im flüssigen Zustande:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5617 \quad \text{und} \quad P\frac{A-1}{d} = 17{,}41.$$

Wie ersichtlich, haben wir hier vollkommene Uebereinstimmung.

Zu demselben Resultate führt die Vergleichung des molecularen, für den festen Aggregatzustand bestimmten, Refractionsvermögens dieser oder jener Substanz mit dessen theoretischer, aus der Formel mittelst der Refractionsäquivalente berechneten Grösse.

So haben wir für:

Citronensäure, $C_6H_8O_7 . H_2O$ $\frac{A-1}{d} = 0{,}3132$, $P\frac{A-1}{d} = 65{,}77$;
theor. Grösse = 66,06 (Schrauf).

Diamant, C $\frac{A-1}{d} = 0{,}4077$, $P\frac{A-1}{d} = 4{,}89$;
theor. Grösse = 4,86 (Schrauf).

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 . H_2O$ $\frac{A-1}{d} = 0{,}3672$, $P\frac{A-1}{d} = 55{,}08$;
theor. Grösse = 55,04 (Groth).

Rhombischer Schwefel, S $\frac{A-1}{d} = 0{,}4695$, $P\frac{A-1}{d} = 15{,}02$;
theor. Grösse = 15,09 (Schrauf).

Weinsteinsäure, $C_4H_6O_6$ $\frac{n_D-1}{d} = 0{,}3052$, $P\frac{n_D-1}{d} = 45{,}78$;
theor. Grösse = 45,80 (Kohlrausch).

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ $\frac{n_{Li}-1}{d} = 0{,}3537$, $p\frac{n_{Li}-1}{d} = 120{,}94$;
theor. Grösse = 120,60 (Calderon).

Zahlreiche, diese Beobachtungen vollkommen beweisende Beispiele liefern uns die Verbindungen anderer Elemente, die sogenannten anorganischen Substanzen; ehe wir jedoch zu denselben übergehen, müssen wir die Frage in Betracht ziehen, welchen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen

verschiedener Stoffe deren Vermischung mit anderen, resp. die Auflösung eines Körpers durch einen anderen, ausübt.

Was die Lösungen gasartiger Körper betrifft, so besitzen wir darüber leider keine Beobachtungen; um so zahlreicher sind dagegen die Beobachtungen über die Lösungen von flüssigen und festen Stoffen in Flüssigkeiten. Was die ersteren, mit denen wir beginnen, angeht, so verdanken wir die meisten Forschungen hierüber Landolt, obgleich sich sehr werthvolle Beispiele auch in den Arbeiten anderer Forscher finden lassen.

Alle Diejenigen, welche sich mit dieser Frage beschäftigten, gingen von dem Satze aus, dass das Refractionsvermögen einer Mischung von zwei Flüssigkeiten gleich der Summe des Brechungsvermögens beider Bestandtheile sei, dass also das Biot-Arago'sche Gesetz sich ebensowohl auf die Mischung von Flüssigkeiten, wie auf die von Gasen beziehe. Ist demnach das Brechungsvermögen der Mischung und eines der Bestandtheile bekannt, sowie auch der Procentgehalt des letzteren, so lässt sich das Brechungsvermögen des anderen berechnen, da:

$$P\frac{N-1}{D} = p\frac{n-1}{d} + p_1\frac{n_1-1}{d_1}$$

und

$$\frac{n-1}{d} = \frac{P\frac{N-1}{D} - p_1\frac{n_1-1}{d_1}}{p}.$$

Nach dieser Formel und auf Grund von Landolt's Untersuchungen über verschiedene Lösungen von Essigsäure berechnete ich das moleculare Refractionsvermögen derselben und erhielt aus einer Lösung, enthaltend:

89,56 % $C_2H_4O_2$ $\quad P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21{,}24$

60,66 „ $C_2H_4O_2$ $\quad P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21{,}29$

30,82 „ $C_2H_4O_2$ $\quad P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21{,}39$

10,38 „ $C_2H_4O_2$ $\quad P\frac{n_\alpha-1}{d} = 21{,}49$

Die theoretische Grösse des für die Essigsäure berechneten Lichtbrechungsvermögens $R_a = 21{,}4$ stimmt mit den aus den Lösungen gefundenen vollkommen überein; wenigstens ist der Unterschied so gering, dass er nicht in Betracht gezogen zu werden verdient.

Gleiche Resultate erhalten wir bei den wässrigen Lösungen der Propion-, Butter- und Valeriansäuren. In allen diesen Fällen stimmen die nach der angeführten Formel von Biot u. Arago berechneten Grössen für das Lichtbrechungsvermögen genannter Verbindungen vollkommen mit den theoretischen, aus den chemischen Formeln dieser Substanzen berechneten überein.

Aehnliche Resultate liefern die Lösungen auch anderer Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol in Wasser (Landolt, Deville), Alkohol in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Weingeist (v. d. Willigen) u. s. w.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die Auflösung eines Körpers in einem anderen oder, was dasselbe ist, dessen Vermischung mit einem anderen auf sein Refractionsvermögen keinen bemerkbaren Einfluss hat. Zu eben demselben Schlusse gelangen wir, wenn wir die Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten auf ihr Lichtbrechungsvermögen hin prüfen. Doch ist diese Frage noch nicht hinreichend beleuchtet worden und erfordert daher nähere Betrachtung. Die Lösung derselben kann von mehreren Seiten aus geschehen: erstens durch die Bestimmung des specifischen Refractionsvermögens der gelösten Substanz aus mehr oder minder gesättigten Lösungen; zweitens durch Vergleichung des molecularen Brechungsvermögens des gelösten Körpers, wie es sich auf Grund des Refractionsvermögens irgend einer Lösung ergiebt, mit dessen theoretischer Grösse, wie sie sich aus der chemischen Formel mit Hülfe der für im homogenen Zustande befindliche Substanzen gefundenen Refractionsäquivalente berechnen lässt; drittens durch Vergleichung des molecularen Lichtbrechungsvermögens der gegebenen gelösten Substanz mit demjenigen seiner nächsten Derivate, deren Brechungsvermögen im homogenen, festen oder flüssigen Zustande bekannt ist, und endlich durch Vergleichung des Brechungs-

vermögens der gelösten Substanz mit demjenigen desselben Körpers, aber für dessen homogenen, festen oder flüssigen, Zustand gefundenen. In allen diesen Fällen bleiben sich die Resultate gleich: es erleidet durch die Auflösung eines festen Körpers in einem flüssigen dessen specifisches, resp. moleculares Refractionsvermögen keine Veränderung, und lässt sich die Biot-Arago'sche Formel, natürlich in gewissen Grenzen der Genauigkeit, ebensowohl auf die Mischung und Lösung fester Körper in flüssigen, wie auf diejenigen flüssiger und gasartiger Stoffe unter einander anwenden.

Wenden wir uns zu verschiedenartig gesättigten Lösungen. Ausser den von mir speciell zu diesem Zwecke angestellten Versuche giebt es noch in verschiedenen Arbeiten anderer Forscher eine gewisse Anzahl, wenngleich zu anderen Zwecken gemachter, Untersuchungen darüber. So berechnete ich die Zahlenverhältnisse vieler von v. d. Willigen, Obermayer u. A. untersuchten Substanzen (siehe Tabellen).

Aus einer Wasserlösung des Chloralhydrats bestimmte ich u. A. dessen specifisches und moleculares Lichtbrechungsvermögen, welches ich nach der Biot und Arago'schen Formel folgendermaassen berechnete:

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Für die Lösung, enthaltend 33,22 %	0,2897	47,94
„ „ „ „ 23,64 „	0,2887	47,78
„ „ „ „ 11,82 „	0,2889	47,81
„ „ „ „ 9,08 „	0,2893	47,89
„ „ „ „ 3,92 „	0,2918	48,29

Die theoretische Grösse des Brechungsvermögens des Chloralhydrats ist $R_A = 47{,}60$. Der Unterschied in den Zahlen, die von den einzelnen Beobachtungen herrühren, übersteigt für das specifische Lichtbrechungsvermögen nicht die dritte Decimalziffer, und beträgt für die moleculare in maximo + 0,51. Diese Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit einander spricht dafür, dass eine Concentration der Lösung auf das Refractionsvermögen der gelösten Substanz keinen besonderen Einfluss hat. Aehnliche Resultate erhalten wir bei dem Rohrzucker, für den ich bei vier verschiedenen Lösungen folgende Werthe erhielt:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Eine Lösung, enthaltend 15,00 %	0,3506	119,90
„ „ „ 11,48 „	0,3526	120,95
„ „ „ 8,70 „	0,3524	120,58
„ „ „ 6,42 „	0,3475	118,86

Für den Rohrzucker giebt es auch Beobachtungen von Obermayer, der den Brechungsexponenten und die Dichtigkeit mehrerer Lösungen bestimmte. Auf Grund der von ihm angeführten Zahlen berechnete ich nach der Biot-Arago'schen Formel das specifische und moleculare Lichtbrechungsvermögen des gelösten Zuckers. So erhielt ich:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Für eine Lösung, enthaltend 10 %	0,3481	119,25
„ „ „ „ 20 „	0,3481	119,25
„ „ „ „ 30 „	0,3493	119,46

Diese beiden Reihen von Beobachtungen stimmen miteinander trefflich überein und beweisen, dass ungeachtet des verschiedenen Sättigungsgrades der Lösungen die für dieselben berechneten Grössen des molecularen Lichtbrechungsvermögens einander, sowie auch dem theoretischen Refractionsvermögen des Rohrzuckers, sehr nahe kommen. Letzteres beträgt $R_\alpha = 119{,}4$, während die Mittelzahl der von Obermayer und mir gewonnenen = 119,60 ist. Ein nur wenig grösserer Unterschied besteht zwischen diesem und dem molecularen Lichtbrechungsvermögen des Rohrzuckers, wie es sich auf Grund von Calderon's Beobachtungen für diesen Stoff im homogenen, festen Zustande ergiebt:

$$\frac{n_{Li} - 1}{d} = 0{,}3537 \text{ und } p\frac{n_{Li} - 1}{d} = 120{,}96 \text{ (Calderon)},$$

was annähernd[1]) mit den von Obermayer und mir gefun-

[1]) Eine beinahe vollkommene Uebereinstimmung finden wir für das specifische Lichtbrechungsvermögen, wo der Unterschied nicht 0,005 übersteigt; der etwas grössere, = 1,7, beim molecularen erklärt sich durch das ungemein grosse Moleculargewicht des Rohrzuckers = 342, in Folge dessen geringe Fehler beim Experimentiren durch eine

denen Zahlen übereinstimmt, und beweist, dass der für den verschiedenen Sättigungsgrad gefundene Unterschied in Wirklichkeit so gering ist, dass er bei dem Zweck, den wir verfolgen, ausser Acht gelassen werden kann.

Andere Substanzen liefern ähnliche Resultate. In v. d. Willigen's Arbeiten finden wir zahlreiche Bestimmungen für den Brechungsexponenten und die Dichtigkeit der Lösungen mehrerer Salze, aus denen ich das specifische und moleculare Lichtbrechungsvermögen der gelösten Substanzen berechnete, wobei ich fand, dass ungeachtet des verschiedenen Sättigungsgrades alle Lösungen eines und desselben Körpers für das moleculare Lichtbrechungsvermögen beinahe vollkommen übereinstimmende Zahlen geben. So giebt eine Lösung von NO_3Na:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
Enthaltend 44,35 %	0,2203	18,72
„ 16,86 „	0,2184	18,56

Für eine Lösung, enthaltend 18,04 %, bestimmte ich $p\frac{n_\alpha - 1}{d} = 18{,}76$.

Für Chlorcalcium finden wir:

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$
40,64 %	0,2906	32,25
16,75 „	0,2952	32,75

Für Chlorzink:

35,98 %	0,2323	31,59
23,60 „	0,2281	31,02

Für kohlensaures Natron fand ich:

6,29 %	0,2105	22,31
12,26 „	0,2150	22,79

Aehnliche Resultate erhielt ich bei der Berechnung von Damien's Beobachtungen über den Brechungsexponenten der Wasserlösungen von Jodkalium. Für die Lösung,

---

grosse Zahl multiplicirt werden und dadurch das Resultat beeinflussen. Wenn wir uns dieses Umstandes erinnern, so werden wir auch hier Uebereinstimmung der Zahlen anerkennen müssen.

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
enthaltend 55,12 %	0,20167	33,47
„ 18,70 „	0,20136	33,42

Zu gleichen Schlüssen führen Forster's[1]) Beobachtungen; so fand er für:

	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$
1) BrNa aus einer Lösung von 23,61 %	0,2128	21,92
„ „ „ „ „ 12,04 „	0,2075	21,37
2) SO_4Mg „ „ „ „ 10,79 „	0,2073	24,80

Für letzteres erhielt ich aus einer 18,97proc. Lösung: $P\frac{n_\alpha-1}{d} = 23{,}88$.

3) NO_3Ag aus einer Lösung von 57,87 %	0,1616	27,47

Ich erhielt für diese Substanz aus einer 13,51proc. Lösung: $P\frac{n_\alpha-1}{d} = 27{,}06$.

Aehnliche Resultate erhielten Bedson und Williams[2]) bei ihren Untersuchungen über Weingeistlösungen von Phenol:

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Eine Lösung, enthaltend 20,64 %	0,4828	45,38
„ „ „ 48,85 „	0,4799	45,11

Aehnliches erhielt ich bei meinen Untersuchungen über die Wasserlösungen von China- und Itakonsäure; für erstere fand ich aus einer 17,95proc. Lösung: $\frac{A-1}{d} = 0{,}3465$ und $P\frac{A-1}{d} = 66{,}52$; aus einer 9,98proc. Lösung: $\frac{A-1}{d} = 0{,}3475$ und $p\frac{A-1}{d} = 66{,}72$; für Itakonsäure:

aus einer Lösung, enthaltend 4,18 %	0,3404	44,25
„ „ „ „ 2,62 „	0,3435	44,65

Alle diese Facta zeugen hinlänglich dafür, dass der Sättigungsgrad der Lösung keinen merklichen Einfluss auf

[1]) Beiblätter zu Wied. Ann. 5, 657 (1881).
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2551.

das moleculare Refractionsvermögen der gelösten Substanz hat, und dass verschiedenartig gesättigte Lösungen für dasselbe entweder gleiche oder doch so wenig von einander abweichende Grössen geben, dass unser Urtheil über das gegenseitige Verhältniss des Lichtbrechungsvermögens und der chemischen Constitution der Körper dadurch nicht beeinflusst wird.

Wir gelangen zu eben demselben Schlusse, wenn wir das moleculare Lichtbrechungsvermögen der gelösten Substanz mit einander vergleichen, indem wir es aus dem Refractionsvermögen von dessen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen.

Eine Reihe solcher Versuche wurde von mir für Campher, Naphtalin und Monobromcampher angestellt. Ich fand für folgende Lösungen:

		$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Campher in Benzol	32,30 %	0,4810	73,10
Campher in Weingeist	24,33 „	0,4793	72,80
Naphtalin in Benzol	18,77 „	0,5783	74,00
Naphtalin in Weingeist	5,63 „	0,5781	73,97
Monobromcampher in Benzol .	7,03 „	0,3840	88,70
Monobromcampher in Weingeist	6,09 „	0,3829	88,45

Bedson und Williams erhielten ähnliche Resultate bei ihren Untersuchungen über Lösungen von Phenol in Weingeist und Essigsäure.

	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
Für die Weingeistlösung erhielten sie im Mittel	0,4832	45,42
„ „ Lösung in Essigsäure	0,4891	45,97

Wie wir sehen, stimmen in allen diesen Fällen die Beobachtungen überein, und ist dieser Umstand für uns sehr wichtig, da er mit besonderer Klarheit beweist, dass weder die Qualität noch die Quantität des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen der gelösten Substanz irgend einen Einfluss ausübt.

Dasselbe lässt sich sagen, wenn man das specifische und moleculare Refractionsvermögen einer gelösten Substanz mit dem für ihren homogenen Zustand berechneten vergleicht.

Zu diesem Zwecke wurde von mir eine Reihe von Versuchen angestellt, welche obigen Satz vollkommen bestätigten. So fand ich für geschmolzenes Phoron, $C_9H_{14}O$:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5286 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 72{,}94;$$

indem ich aus dem Lichtbrechungsvermögen seiner Lösung in Benzol die Grösse seines molecularen Lichtbrechungsvermögen berechnete:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}5285 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 72{,}93.$$

Aehnliches für Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O$:

Für die geschmolzene Substanz:

$$\frac{n_\alpha - 1}{d} = 0{,}5398 \text{ und } P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 72{,}33;$$

für die Weingeistlösung:

$$\frac{n_\alpha - 1}{d} = 0{,}5422 \text{ und } P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 72{,}64.$$

Für Menthol fand ich aus einer Lösung in Benzol:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}4962 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 77{,}4,$$

während Gladstone für die geschmolzene Substanz:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}4980 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 77{,}6$$

erhielt.

Gleiche Resultate ergeben sich für $(CHO_2)_2Ba$, SO_4K_2, SO_4Mg, SO_4Zn und SO_4Cu, deren moleculares Lichtbrechungsvermögen ich aus ihren wässrigen Lösungen bestimmte, während dasselbe für deren festen Aggregatzustand auf Grund von Beobachtungen anderer Forscher, die den Brechungsexponenten und die Dichtigkeit genannter Verbindungen bestimmten, berechnet werden kann. Die hierauf bezüglichen Facta finden wir in den weiter unten stehenden Tabellen verzeichnet; hier führen wir nur die Grössen für das moleculare Lichtbrechungsvermögen genannter Substanzen an.

	Für die Lösung $p\frac{n_a-1}{d}$	Für den festen Aggregatzustand $p\frac{n_a-1}{d}$	
$(CHO_2)_2Ba$	41,06	41,54	(Schrauf)
SO_4K_2	32,29	32,24	(Topsoe)
SO_4Mg	23,88	24,60	do.
SO_4Zn	26,93	26,30	do.
SO_4Cu	57,88	58,81	do.
$NaCl$	14,60	14,68	(Haagen)

Desgleichen fanden Bedson und Williams für den Borax aus einer Wasserlösung $\frac{A-1}{d} = 0{,}2121$, während sie auf Grund der Beobachtung eines Prismas aus einem Krystall dieser Substanz diese Grösse = 0,2120 bestimmten. Für Weinsteinsäure fand Gladstone aus einer Lösung $\frac{n_A-1}{d}$ = 0,3020 und $p\frac{n_A-1}{d} = 45{,}3$; aus dem Lichtbrechungsvermögen der krystallinischen Weinsteinsäure erhält man, wie wir schon sahen, $\frac{n_a-1}{d} = 0{,}3052$ und $P\frac{n_a-1}{d} = 45{,}78$. Dasselbe für Citronensäure: für die krystallinische Säure erhält man $R_a = 61{,}11$, für die Lösung in Wasser = 60,9 (Gladstone), während die theoretische Grösse = 61,7 ist.

Schon die angeführten Beispiele zeugen genügend dafür, dass das Lichtbrechungsvermögen der chemischen Verbindungen durch die Auflösung keine merkliche Veränderung erleidet. Ein eingehenderes Studium des Lichtbrechungsvermögens verschiedener Substanzen, wie es aus deren Lösungen berechnet wird, und dessen Vergleichung mit demjenigen ihrer nächsten, unmittelbaren Derivate, deren molelares und specifisches Refractionsvermögen für den homogenen Zustand derselben bestimmt wurde, lassen in dieser Frage keine Zweifel übrig.

Eine Reihe solcher von mir gemachter Beobachtungen ergaben u. A. Folgendes:

Für die Itakonsäure fand ich aus einer Lösung: $\frac{A-1}{d}$

$= 0{,}3419$ und $p\frac{A-1}{d} = 44{,}44$. Die Formel $C_5H_6O_4$ ergiebt $R_A = 44{,}04$. Die Differenz $= + 0{,}40$ beweist, dass beide Grössen übereinstimmen, nämlich dass für die Itakonsäure das beobachtete moleculare Lichtbrechungsvermögen dem theoretischen gleichkommt. Für den Aethyläther dieser Säure, einen flüssigen Körper, fand ich $p\frac{A-1}{d} = 73{,}82$ und $\frac{A-1}{d} = 0{,}3969$. Aus der Formel dieser Substanz ergiebt sich $R_A = 73{,}80$, eine Grösse, die mit der durch den Versuch erlangten vollkommen übereinstimmt, woraus ersichtlich ist, dass hier das gegenseitige Verhältniss beider Grössen dasselbe ist, wie bei der Itakonsäure.

Aehnliches haben wir für die Mesakonsäure und deren Aether. Für die Säure fand ich aus mehreren Lösungen:

$$\frac{A-1}{d} = 0{,}3607 \text{ und } p\frac{A-1}{d} = 46{,}89,$$

während Brühl für ihren Methyl- und Aethyläther nach den von Gladstone erhaltenen Grössen folgende Werthe erhielt:

für den Methyläther $P\frac{A-1}{d} = 61{,}43$

für den Aethyläther $P\frac{A-1}{d} = 76{,}60.$

Die theoretischen Grössen des molecularen Lichtbrechungsvermögens dieser Verbindungen sind:

Mesakonsäure . . .	$R_A = 44{,}04$
Mesakonmethyläther . .	$R_A = 58{,}92$
Mesakonäthyläther . . .	$R_A = 73{,}80$

Daraus folgt, dass die Differenz der durch Versuche gefundenen und der theoretisch berechneten Grössen = 2,51 und 2,60 bei den von Natur flüssigen Aethern dieselbe ist, wie bei der Säure, einem in Auflösung befindlichen Körper, wo sie 2,85 beträgt.

Dieselben Resultate erhält man bei der Vergleichung der Citrakonsäure mit ihrem Anhydride, einem flüssigen

Körper. Dieselben sind von mir chemisch untersucht worden und ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
Citrakonsäure	46,68	44,04	+ 2,64
Citrakonsäureanhydrid	40,96	38,75	+ 2,21

Wie wir sehen, ist das Differenzverhältniss zwischen den durch Berechnung und den durch Versuche erhaltenen Grössen für das Lichtbrechungsvermögen der flüssigen und der ihr verwandten gelösten Substanz ein und dasselbe, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich mit dem Uebergang in den gelösten Zustand das Refractionsvermögen der letzteren änderte.

Zu demselben Schlusse kommen wir, wenn wir das moleculare Lichtbrechungsvermögen solcher zwei isomeren Verbindungen vergleichen, bei denen für die eine diese Grösse aus dem homogenen flüssigen Zustande, für die andere hingegen aus einer Lösung ermittelt wurde. Die Zahlen könnten in diesem Falle unmöglich übereinstimmen, wenn der Uebergang aus dem homogenen in den gelösten Zustand eine Veränderung in dem Refractionsvermögen der Körper herbeiführen würde; dagegen finden wir u. A. Folgendes: das moleculare Refractionsvermögen der Methacrylsäure ist $R_A' =$ 35,07 (Brühl), dasjenige seines Isomeren, der festen Crotonsäure, = 35,7, wie ich es aus ihrer Wasserlösung bestimmte. Desgleichen berechnete ich für den gewöhnlichen Campher $P\frac{A-1}{d} = 72{,}96$, als Mittel der für eine Benzol- und eine Spirituslösung gefundenen Zahlen, während man nach Gladstone's Beobachtungen über ihr flüssiges Isomeres, den Wermuthcampher, $P\frac{A-1}{d} = 72{,}99$ erhält, und die theoretische Grösse $R_A = 72{,}60$ ist.

Noch mehrere andere Beispiele könnten angeführt werden, doch lassen, wie ich meine, auch schon diese mit genügender Sicherheit erkennen, dass das Lichtbrechungsvermögen fester Körper durch Auflösung derselben keine Veränderung erleidet und aus den Lösungen nach der Formel von Biot und Arago berechnet werden kann. Noch einen

neuen, indirecten, aber sehr wichtigen und überzeugenden Beweis werden wir sogleich anführen.

Die Untersuchungen über das Refractionsvermögen verschiedener Substanzen in ihrem Auflösungszustande haben das Gebiet des Studiums der Beziehung zwischen dieser Eigenschaft und der chemischen Constitution der Körper bedeutend dadurch erweitert, dass in das Bereich der Beobachtung Stoffe gezogen worden sind, welche aus Elementen bestehen, die keine flüssigen Verbindungen geben. Von Gladstone und später von mir ist das Lichtbrechungsvermögen einer grossen Anzahl verschiedener Substanzen bestimmt worden, was uns die Möglichkeit gab, die Refractionsäquivalente vieler Elemente zu berechnen, indem von der gefundenen Zahl für das moleculare Lichtbrechungsvermögen der gegebenen chemischen Verbindung die Summe der bekannten Refractionsäquivalente der übrigen Elemente nur abgezogen zu werden brauchte. Auf diese Weise fand Gladstone für verschiedene Elemente für die Linie *A* des Sonnenspectrums folgende Grössen:

Al	8,4	Di	16,0	Ca	10,4
Ba	15,8	Fe	12,0	Co	10,8
Be	5,7	Fe	20,1	Si	7,5
Bo	4,0	Au	24,0	Li	3,8
Vd	25,3	Cd	13,6	Mg	7,0
Bi	39,2	K	8,1	Mn	12,2
Cu	11,6	As	15,4	Mn	26,2
Na	4,8	Rb	14,0	Ur	21,6
Ni	10,4	Pb	24,8	Cr	15,9
Sn	27,0	Ag	13,5	Cr	23,0
Pd	22,2	Sr	13,6	Cs	13,7
Pt	26,0	Sb	24,5	Ce	13,6
Rh	24,2	Tl	21,6	Zn	10,2
Hg	21,3	Ti	25,5	Zr	22,3

Diese Zahlen bedürfen der Prüfung und Bestätigung um so mehr, als die Grössen der Refractionsäquivalente der mehrwerthigen Elemente verschieden sind, wie z. B. bei C und N, je nach der Art, wie sie mit anderen Elementen verbunden sind, ein Umstand, den Gladstone ausser Acht gelassen hatte. Solche Prüfungen sind von mir vorgenommen

und bis jetzt für die Refractionsäquivalente der Elemente der I. und II. Gruppe des periodischen Systems ausgeführt worden. Näheres über die von mir erhaltenen Resultate weiter unten; vorläufig nur die Tabelle der Lichtbrechungsäquivalente der Elemente, die ich untersucht habe.

		R_α	R_A
1.	Lithium	3,16	3,00
2.	Natrium	4,22	4,00
3.	Kalium	7,75	7,40
4.	Kupfer	—	11,30
5.	Rubidium	12,04	11,60
6.	Silber	13,05	12,53
7.	Cäsium	19,55	18,70
8.	Magnesium	7,03	6,47
9.	Calcium	9,82	9,05
10.	Zink	9,80	9,40
11.	Strontium	11,61	11,25
12.	Cadmium	13,03	12,66
13.	Barium	15,84	15,28
14.	Quecksilber	19,20	17,90

Von hohem Interesse erscheint jetzt die Frage, inwiefern diese Grössen der Refractionsäquivalente im Allgemeinen genommen werden können: ob sie sich nur auf das moleculare Lichtbrechungsvermögen gelöster Substanzen beziehen, oder auch auf den homogenen Zustand der Körper Anwendung finden können. Auf Grund alles oben Gesagten könnte unsere Antwort auf letzteres schon a priori bejahend ausfallen; ausserdem aber lässt die Vergleichung des für den homogenen krystallinischen Zustand bestimmten molecularen Lichtbrechungsvermögens einiger Körper mit den mittelst der von mir für gelöste Substanzen gefundenen Refractionsäquivalente berechneten Grössen in dieser Hinsicht keinen Zweifel übrig.

Mich auf die Beobachtungen verschiedener Forscher stützend, berechnete ich das moleculare Refractionsvermögen vieler krystallinischer Substanzen, und ist in folgender Tabelle eine Parallele zwischen diesem und dem nach den Formeln mittelst der erwähnten, von mir für Lösungen bestimmten Refractionsäquivalente gefundenen gezogen. Die

erste Columne weist auf das moleculare Lichtbrechungsvermögen der krystallinischen Substanzen, die zweite auf dessen theoretische Grössen hin.

			$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_A
1.	Gyps	$CaSO_4 . 2H_2O$	38,54	38,53
2.	Schwerspath	$BaSO_4$	32,91	32,81
3.	Cölestin	$SrSO_4$	28,76	28,60
4.	Kaliumsulfat	K_2SO_4	32,34	32,50
5.	Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	24,60	23,85
6.	Zinksulfat	$ZnSO_4$	26,30	26,84
7.	Arragonit	$CaCO_3$	23,10	23,33
8.	„	$CaCO_3$	24,10	23,33
9.	Essigsaures Magnesium	$Mg(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$	71,81	71,05
10.	Das Doppelsalz:	$K_2SO_4 . CuSO_4 . 6H_2O$	96,66	96,75
11.	„ „	$Am_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$	102,21	101,74
12.	„ „	$K_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$	94,53	95,34
13.	„ „	$Am_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$	97,60	98,75
14.	„ „	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$	92,35	92,46
15.	Seignette-Salz	$KNaC_4H_4O_6 . 4H_2O$	79,12	78,87
16.	Ameisensaures Sr	$Sr(CHO_2)_2 . 2H_2O$	49,01	48,60
17.	Kupfersulfat	$CuSO_4 . 5H_2O$	58,81	57,96

Interessant sind in dieser Hinsicht Damien's Untersuchungen über Calciumnitrat. Er bestimmte die Dichtigkeit und den Brechungsexponenten einer Verbindung dieser Substanz mit Krystallwasser, $(NO_3)_2Ca . 4H_2O$; ihre krystallinische Structur nur bei niedriger Temperatur bewahrend, schmilzt diese Verbindung schon bei der gewöhnlichen in ihrem Krystallwasser und wurde in diesem Zustande von Damien untersucht. Das Ergebniss war für $\frac{n_\alpha - 1}{d} = 0{,}2635$, folglich für $P\frac{n_\alpha - 1}{d} = 62{,}81$. Berechnet man nun, nach erwähntem Principe, die theoretische Grösse des molecularen Lichtbrechungsvermögens, so erhält man 61,80, in Uebereinstimmung mit der aus dem Versuch erhaltenen.

Alle diese Thatsachen drängen uns schliesslich die Ueberzeugung auf, dass der Uebergang einer chemischen Verbindung aus einem Aggregatzustand in einen anderen keine Veränderung in deren Lichtbrechungsvermögen herbei-

führt, und dass folglich das moleculare Refractionsvermögen einer gegebenen Substanz eine Constante ist, die nur von der Anzahl der sie bildenden Elemente und von der Art, wie dieselben mit einander verbunden sind — einfach, wie in den Haloïdsäuren und den Kohlenwasserstoffen, $C_n H_{2n+2}$, oder mehrfach, wie in den ungesättigten organischen Verbindungen — abhängt.

A. Eigene

Tafel I. Experimentelle Werthe

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	$t°$
1. Oxalsäure	$C_2H_2O_4 . 2H_2O$	126	Wasser	7,41	21,1
2. Chloralhydrat I.	$C_2H_3Cl_3O_2$	165,5	—	33,22	20,9
„ II.	—	—	—	22,64	19,8
„ III.	—	—	—	11,82	20,9
„ IV.	—	—	—	9,08	21,3
„ V.	—	—	—	3,92	21,7
3. Acetamid	C_2H_5NO	59	—	34,17	25,2
4. Dimethylsulfon	$C_2H_6SO_2$	94	—	2,46	25,8
5. HCl-Aethylamin	C_2H_8ClN	81,5	—	11,26	24,2
6. Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	—	4,12	25,2
7. Diäthylsulfon	$C_4H_{10}SO_2$	122	—	4,24	24,2
8. Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	—	6,86	28,8
9. Fumarsaures Natron	$C_4H_2Na_2O_4$	160	—	7,57	28,2
10. Diglycolsäure	$C_4H_6O_5$	134	—	14,01	20,0
11. Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	Wasser	14,25	19,5
12. Brenzschleimsäure	$C_5H_4O_3$	112	—	2,19	25,8
13. Citraconsäure	$C_5H_6O_4$	130	—	7,07	27,7
14. Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$	130	—	3,69	28,4
15. Itaconsäure I.	$C_5H_6O_4$	130	—	4,18	23,8
„ II.	—	—	—	2,62	24,6
16. Pikrinsäure	$C_6H_3N_3O_7$	229	Benzol	1,74	22,0
17. Quercit I.	$C_6H_{12}O_5$	164	Wasser	7,66	19,3
„ II.	—	—	—	5,56	22,1
18. Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	Benzol	6,05	19,6
19. Chinasäure I.	$C_7H_{12}O_6$	192	Wasser	17,95	19,2
„ II.	—	—	—	9,98	21,5
20. Diallyloxalsäure	$C_8H_{12}O_3$	156	Benzol	7,08	18,6
21. Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	Weingeist	9,20	25,0
22. Phoron	$C_9H_{14}O$	138	Benzol	14,49	19,5
23. Naphtalin I.	$C_{10}H_8$	128	Weingeist	6,66	17,5
„ II.	—	—	—	6,31	18,8
„ III.	—	—	Weingeist	5,63	22,8
„ IV.	—	—	Benzol	18,77	19,1
24. Dichlornaphtalin	$C_{10}H_6Cl_2$	197	—	14,75	24,2
25. Nitronaphtalin	$C_{10}H_7NO_2$	173	—	12,01	21,5
26. α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	144	Weingeist	8,60	21,0
27. β-Naphtol	$C_{10}H_8O$	144	—	11,18	21,2
28. Naphtalintetrachlorid	$C_{10}H_8Cl_4$	270	$CHCl_3$	2,39	23,2

Beobachtungen.

des Brechungsvermögens für Lösungen.

d_4^t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	t^0
1,02296	1,337000	1,339030	1,343220	1,329460	0,32531	0,32943	0,32206	21,1
1,17038	1,374710	1,376806	1,381657	1,366285	0,36333	0,32016	0,31296	20,9
1,11428	1,360870	1,362812	1,367719	1,352564	0,35821	0,32385	0,31640	19,8
1,05552	1,345880	1,347937	1,352312	1,338080	0,33640	0,32768	0,32029	20,9
1,04018	1,341781	1,343625	1,348000	1,344216	0,32526	0,32857	0,32130	21,3
1,01522	1,335551	1,337454	1,341654	1,328130	0,32453	0,33052	0,32321	21,7
1,01807	1,369937	1,372084	1,377219	1,361106	0,38085	0,36337	0,35400	25,2
1,00243	1,333060	1,334843	1,339125	1,325705	0,31720	0,33225	0,32491	25,8
1,01585	1,349687	1,351656	1,356187	1,341804	0,33995	0,34423	0,33647	24,2
1,00142	1,336406	1,338219	1,342752	1,328716	0,33190	0,33592	0,32824	25,2
1,00318	1,335453	1,337300	1,341603	1,327985	0,32170	0,33438	0,32694	24,2
1,01910	1,339094	1,341062	1,345515	1,331307	0,33583	0,33273	0,32509	28,8
1,04642	1,344331	1,346375	1,350770	1,336480	0,33853	0,32905	0,32155	28,2
1,04871	1,346190	1,348190	1,352690	1,338580	0,33370	0,33022	0,32285	20,0
1,04154	1,350540	1,352470	1,356810	1,342940	0,32790	0,33655	0,32926	19,5
1,00367	1,334000	1,335853	1,340303	1,326356	0,32985	0,33277	0,32516	25,8
1,01631	1,340091	1,341877	1,346531	1,332280	0,33782	0,33463	0,32694	27,7
1,00717	1,335666	1,337500	1,341844	1,328174	0,32311	0,33327	0,32583	28,4
1,00985	1,336156	1,338125	1,342576	1,328370	0,33577	0,33287	0,32516	23,8
1,00563	1,334219	1,336094	1,340424	1,326825	0,32438	0,33234	0,32499	24,6
0,88476	1,496413	1,501103	1,512978	1,476323	0,86637	0,56107	0,53836	22,0
1,02648	1,343160	1,345030	1,349190	1,335850	0,31540	0,33430	0,32718	19,3
1,01816	1,339740	1,341590	1,345800	1,332390	0,31730	0,33368	0,32646	22,1
0,89290	1,499170	1,503970	1,516270	1,478430	0,89450	0,55904	0,53581	19,6
1,06986	1,359310	1,361310	1,365840	1,351400	0,34152	0,33584	0,32845	19,2
1,03592	1,346290	1,348190	1,352530	1,338540	0,33002	0,33428	0,32680	21,5
0,88980	1,494827	1,499380	1,511070	1,475300	0,84424	0,55609	0,53416	18,6
0,80908	1,373750	1,375970	1,381031	1,365041	0,37258	0,46194	0,45118	25,0
0,87992	1,495960	1,500720	1,513270	1,474970	0,90533	0,56364	0,53978	19,5
0,80783	1,374970	1,376560	1,382290	1,366100	0,38284	0,46416	0,45318	17,5
0,80553	1,373620	1,375000	1,380930	1,364760	0,38232	0,46381	0,45281	18,8
0,80140	1,370590	1,372380	1,377650	1,362030	0,36935	0,46242	0,45174	22,8
0,90312	1,517607	1,522480	1,535893	1,495430	0,95638	0,57313	0,54857	19,1
0,92114	1,508586	1,513552	1,526900	1,486330	0,95784	0,55212	0,52796	24,2
0,91113	1,508930	1,513700	1,527900	1,485930	0,99217	0,55857	0,53332	21,5
0,81700	1,378870	1,380440	1,386800	1,369260	0,41475	0,46373	0,45197	21,0
0,82488	1,384800	1,386750	1,393400	1,374370	0,44980	0,46649	0,45387	21,2
1,48466	1,446166	1,448833	1,455400	1,434968	0,48295	0,30051	0,29297	23,2

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	$t°$	d_4
29. Campher I.	$C_{10}H_{16}O$	152	Benzol	32,30	20,3	0,90
„ II.	—	—	Weingeist	29,33	20,0	0,83
30. Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	Wasser	1,02	20,9	1,00
31. Monobromcampher I.	$C_{10}H_{15}BrO$	231	Weingeist	7,37	20,6	0,81
„ II.	—	—	—	6,09	21,4	0,81
„ III.	—	—	Benzol	7,03	21,5	0,89
32. Borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	Weingeist	22,50	21,0	0,82
33. Menthol	$C_{10}H_{20}O$	156	Benzol	21,02	21,4	0,87
34. Terpinhydrat	$C_{10}H_{20}O_2H_2O$	190	Weingeist	3,53	21,6	0,79
35. Terpenmonochlorhydr.	$C_{10}H_{17}Cl$	172,5	Benzol	13,42	23,6	0,89
36. Rohrzucker I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	Wasser	15,00	20,0	1,05
„ II.	—	—	—	11,48	20,0	1,04
„ III.	—	—	—	8,70	20,4	1,03
„ IV.	—	—	—	6,42	23,2	1,02
37. Pikrinsäurenaphtalin	$C_{16}H_{11}N_3O_7$	357	Benzol	7,01	25,4	0,89
38. Cholesterin	$C_{26}H_{24}O.H_2O$	390	$CHCl_3$	1,86	23,0	1,47
39. Lithiumoxalat	$C_2O_4Li_2$	102	Wasser	3,31	21,6	1,05
40. Lithiumformiat	CHO_2Li	52	—	8,64	23,8	1,04
41. Lithiumnitrat	NO_3Li	69	—	14,06	23,7	1,00
42. Lithiumsuccinat	$C_4H_4O_4Li_2$	130	—	8,58	23,0	1,04
43. Weinsaures Lithion	$C_4H_4O_6Li_2$	162	—	8,56	23,0	1,04
44. Natriumformiat	CHO_2Na	68	—	17,14	26,6	1,11
45. Natriumoxalat	$C_2O_4Na_2$	134	—	3,74	26,2	1,04
46. Natriumnitrat	NO_3Na	85	—	18,04	20,6	1,12
47. Natriumsulfat	SO_4Na_2	142	—	13,24	23,6	1,12
48. Natriumsuccinat	$C_4H_4O_4Na_2$	162	—	8,03	22,2	1,04
49. Weinsaures Natron	$C_4H_4O_6Na_2$	194	Wasser	11,16	22,2	1,04
50. Kaliumnitrat I.	NO_3K	101	—	16,81	20,9	1,11
„ II.	—	—	—	14,88	21,4	1,04
51. Weinsaures Kalium	$C_4H_4O_6K_2$	226	—	14,24	22,4	1,04
52. Kaliumoxalat	$C_2O_4K_2$	166	—	8,13	22,0	1,04
53. Kaliumsulfat I.	SO_4K_2	174	—	8,53	25,0	1,04
„ II.	—	—	—	7,45	22,6	1,04
54. Kaliummethylsulfat	CH_3KSO_4	150	—	14,67	22,0	1,04
55. Kaliumäthylsulfat	$C_2H_5KSO_4$	164	—	15,47	22,0	1,04
56. Kaliumformiat	CHO_2K	84	—	13,67	21,0	1,04
57. Kupfersulfat	$SO_4Cu\,5H_2O$	249,4	—	9,00	21,4	1,04
58. Kupfernitrat	$(NO_3)_2Cu\,3H_2O$	241,4	—	16,00	20,6	1,1
59. Rubidiumformiat	CHO_2Rb	130,2	—	7,60	20,0	1,04
60. Rubidiumsulfat	SO_4Rb_2	226,5	—	6,14	21,4	1,04
61. Silbernitrat I.	NO_3Ag	170	—	21,30	18,6	1,1
„ II.	—	—	—	13,51	22,2	1,04

$t°$	d_4^t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
20,3	0,90280	1,488000	1,491760	1,501830	1,471350	0,71810	0,54054	0,52209
20,0	0,83607	1,388060	1,390090	1,394710	1,380000	0,34780	0,46414	0,45450
20,9	1,00086	1,333150	1,334970	1,339300	1,325700	0,32165	0,33286	0,32543
20,6	0,81629	1,366650	1,368000	1,373030	1,357320	0,33370	0,44916	0,43969
21,4	0,81123	1,365150	1,366570	1,371510	1,358920	0,33780	0,45011	0,44046
21,5	0,89853	1,496380	1,501000	1,512480	1,476860	0,84205	0,55243	0,53071
21,0	0,82829	1,383970	1,385920	1,390310	1,376290	0,33159	0,46356	0,45429
21,4	0,87954	1,486140	1,490410	1,501070	1,468040	0,78080	0,55272	0,53214
21,6	0,79861	1,362840	1,364337	1,369031	1,355340	0,32361	0,45484	0,44494
23,6	0,89047	1,491620	1,496000	1,506898	1,473091	0,79907	0,55209	0,53128
20,0	1,05812	1,354150	1,356120	1,361072	1,345760	0,36192	0,33470	0,32676
20,0	1,04266	1,348530	1,350420	1,355250	1,340380	0,35146	0,33427	0,32615
20,4	1,03122	1,344100	1,346000	1,350500	1,336340	0,33472	0,33368	0,32615
23,2	1,02286	1,340510	1,342370	1,346650	1,333070	0,32113	0,33290	0,32562
25,4	0,89792	1,498965	1,503638	—	—	—	0,55568	—
23,0	1,47043	1,444335	—	—	—	—	0,30218	—
21,6	1,0232	1,337700	1,339690	1,344093	1,329946	0,33440	0,33004	0,32246
23,8	1,0409	1,343100	1,345030	1,349781	1,334998	0,34942	0,32961	0,32183
23,7	1,0835	1,348281	1,350423	1,355350	1,339707	0,36975	0,32144	0,31352
23,0	1,0468	1,348000	1,349906	1,354481	1,340140	0,33896	0,33245	0,32493
23,0	1,0530	1,346659	1,348094	1,353094	1,338855	0,33656	0,32920	0,32179
26,6	1,1135	1,352125	1,354062	1,358875	1,343939	0,35303	0,31623	0,30888
26,2	1,0257	1,336812	1,338531	1,343200	1,329065	0,33410	0,32837	0,32082
20,6	1,1269	1,351375	1,353625	1,358606	1,342605	0,37820	0,31180	0,30402
23,6	1,1211	1,350121	1,352250	1,356509	1,342538	0,32709	0,31230	0,30553
22,2	1,0523	1,344750	1,346312	1,351250	1,336745	0,34522	0,32761	0,32000
22,2	1,0729	1,348406	1,350210	1,355012	1,340396	0,34550	0,32473	0,31721
20,9	1,1094	1,347094	1,349125	1,353968	1,338514	0,37000	0,31286	0,30513
21,4	1,0960	1,345060	1,347100	1,351906	1,336757	0,35806	0,31483	0,30726
22,4	1,0918	1,350848	1,352875	1,357509	1,342770	0,34839	0,32134	0,31395
22,0	1,0580	1,342151	1,344094	1,348509	1,334440	0,33254	0,32339	0,31610
25,0	1,0672	1,340848	1,342182	1,347093	1,333255	0,32718	0,31939	0,31227
22,6	1,0592	1,340030	1,341937	1,346318	1,332404	0,32887	0,32102	0,31382
22,0	1,0794	1,341594	1,343531	1,347750	1,334128	0,32196	0,31646	0,30954
22,0	1,0737	1,343437	1,345273	1,349781	1,335743	0,33180	0,31986	0,31269
21,0	1,0786	1,344970	1,346875	1,351509	1,337040	0,34201	0,31983	0,31247
21,4	1,0589	—	1,343750	1,348481	1,334552	0,32927	—	0,31594
20,6	1,1126	—	1,354190	1,359100	1,344657	0,34168	—	0,30977
20,0	1,0494	1,336970	1,339125	1,343312	1,329302	0,33170	0,32110	0,31380
21,4	1,0485	1,336625	1,338468	1,342900	1,329015	0,32820	0,32105	0,31379
18,6	1,2097	1,357406	1,359720	1,364440	1,348874	0,36788	0,29545	0,28839
22,2	1,1224	1,346437	1,348406	1,353187	1,338251	0,35303	0,30865	0,30136

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	t^0	d_0^t
62. Caesiumformiat . . .	CHO_2Cs	178	Wasser	2,73	21,0	1,016
63. Caesiumsulfat	SO_4Cs_2	362	—	4,55	19,6	1,035
64. Magnesiumformiat . .	$(CHO_2)_2Mg$	114	—	3,74	22,6	1,018
65. Magnesiumsulfat . . .	$SO_4Mg \cdot 7H_2O$	226	—	18,94	20,4	1,094
66. Calciumformiat . . .	$(CHO_2)_2Ca$	130	—	6,86	23,0	1,046
67. Calciumnitrat	$(NO_3)_2Ca\,4H_2O$	236	—	17,38	23,6	1,098
68. Strontiumnitrat . . .	$(NO_3)_2Sr$	211,4	—	18,02	22,2	1,158
69. Strontiumformiat . . .	$(CHO_2)_2Sr\,2H_2O$	213,4	—	9,41	22,2	1,062
70. Bariumacetat	$(C_2H_3O_2)_2Ba$	255	—	13,60	22,2	1,102
71. Bariumnitrat	$(NO_3)_2Ba$	261	—	6,72	23,0	1,055
72. Bariumformiat . . .	$(CHO_2)_2Ba$	227	—	11,65	22,6	1,100
73. Zinkacetat	$(C_2H_3O_2)Zn.H_2O$	201	—	13,71	22,0	1,071
74. Zinksulfat	$SO_4Zn \cdot 7H_2O$	287	—	20,35	19,8	1,124
75. Cadmiumsulfat. . . .	$3SO_4Cd \cdot 8H_2O$	768	—	11,47	21,6	1,096
76. Cadmiumformiat . . .	$(CHO_2)_2Cd.2H_2O$	238	—	11,10	21,6	1,076
77. Quecksilberacetat. . .	$(C_2H_3O_2)_2Hg$	318	—	21,03	22,0	1,163
78. Ammoniumnitrat . . .	$NO_3 \cdot NH_4$	89	—	16,61	21,6	1,063
79. Ammoniumsulfat . . .	$SO_4(NH_4)_2$	132	—	29,41	25,0	1,16

Tafel II. Aus Tafel I

	Formel.	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$
1. Oxalsäure	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	126	0,2986
2. Chloralhydrat I	$CCl_3CH(HO)_2$	165,5	0,2965
" II	—	—	0,2963
" III	—	—	0,2962
" IV	—	—	0,2952
" V	—	—	0,2969
" Mittel	—	—	0,2962
3. Acetamid	$C_2H_5O \cdot NH_2$	59	0,4240
4. Dimethylsulfon	$(CH_3)_2SO_2$	94	0,3463
5. HCl-Aethylamin	$C_2H_5NH_2HCl$	81,5	0,4414
6. Crotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	0,4296
7. Diäthylsulfon	$(C_2H_5)_2SO_2$	122	0,3905
8. Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	0,3440
9. Fumarsaures Natron . . .	$C_4H_2Na_2O_4$	160	0,2943
10. Diglycolsäure	$C_4H_6O_5$	134	0,3199
11. Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	0,3645
12. Brenzschleimsäure . . .	$C_5H_4O_3$	112	0,3758

d_0^t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
1,0169	1,333273	1,335242	1,339443	1,325784	0,32296	0,32773	0,32036
1,0350	1,335242	1,337060	1,341475	1,327663	0,32600	0,32390	0,31658
1,0182	1,336094	1,338250	1,342463	1,328370	0,33371	0,33008	0,32250
1,0942	1,349781	1,351812	1,356218	1,341853	0,34189	0,31966	0,31242
1,0468	1,342788	1,344750	1,349250	1,334951	0,33797	0,32746	0,31996
1,0981	1,350700	1,352687	1,357509	1,342442	0,35612	0,31938	0,31184
1,1583	1,354812	1,357406	1,362125	1,345944	0,38243	0,30632	0,29866
1,0629	1,342273	1,344312	1,348509	1,334710	0,32616	0,32201	0,31490
1,1027	1,349344	1,353312	1,356006	1,341267	0,34833	0,31680	0,30948
1,0557	1,338750	1,340727	1,345160	1,330975	0,33528	0,32087	0,31351
1,1000	1,345788	1,347501	1,352250	1,337907	0,33902	0,31435	0,30718
1,0716	1,347844	1,349690	1,354406	1,339886	0,34321	0,32466	0,31717
1,1244	1,352115	1,353625	1,358687	1,344145	0,34371	0,31315	0,30606
1,0944	1,344187	1,346062	1,350555	1,336464	0,33305	0,31449	0,30750
1,0761	1,342666	1,344690	1,349031	1,334945	0,33329	0,31843	0,31125
1,1656	1,351594	1,354000	1,358700	1,242976	0,37165	0,30164	0,29424
1,0680	1,351806	1,353968	1,358006	1,344387	0,32427	0,32940	0,32245
1,1677	1,375656	1,377781	1,382993	1,366710	0,38582	0,32198	0,31431

berechnete Werthe.

$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
37,62	37,00	+ 0,62	0,2916	36,74	36,74	+ 0,70
49,07	48,90	+ 0,17	0,2897	47,94	47,60	+ 0,34
49,03	—	+ 0,13	0,2887	47,78	—	+ 0,17
49,02	—	+ 0,12	0,2889	47,81	—	+ 0,21
48,85	—	— 0,05	0,2893	47,89	—	+ 0,29
49,13	—	+ 0,23	0,2918	48,29	—	+ 0,69
49,02	—	+ 0,02	0,2897	47,94	—	+ 0,34
25,01	25,60	— 0,59	0,4128	24,35	24,80	+ 0,45
32,55	32,35	+ 0,20	0,3414	32,09	31,59	+ 0,50
35,97	35,95	+ 0,04	0,4308	35,11	34,92	+ 0,19
36,94	34,00	+ 2,94	0,4153	35,71	33,18	+ 2,53
47,64	47,55	+ 0,09	0,3820	46,60	46,47	+ 0,13
39,90	37,60	+ 2,30	0,3332	38,64	36,60	+ 2,04
47,08	44,78	+ 2,30	0,2856	45,69	43,44	+ 2,25
42,86	43,00	— 0,14	0,3127	41,90	41,70	+ 0,20
44,46	44,20	+ 0,26	0,3579	43,65	43,20	+ 0,45
42,08	39,20	+ 2,88	0,3589	40,18	38,17	+ 2,01

	Formel.	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$
13. Citraconsäure	$C_5H_6O_4$	130	0,3705
14. Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$	130	0,3691
15. Itaconsäure I.	$C_5H_6O_4$	130	0,3552
„ II.	—	—	0,3488
Mittel	—	—	0,3520
16. Pikrinsäure	$C_6H_2(NO_3)_3OH$	229	0,3730
17. Quercit I.	$C_6H_{12}O_5$	164	0,3633
„ II.	—	—	0,3640
Mittel	—	—	0,3636
18. Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	0,4758
19. Chinasäure I.	$C_7H_{12}O_6$	192	0,3538
„ II.	—	—	0,3558
Mittel	—	—	0,3548
20. Diallyloxalsäure	$C_8H_{12}O_3$	156	0,4470
21. Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	0,5422
22. Phoron	$C_9H_{14}O$	138	0,5608
23. Naphtalin I.	$C_{10}H_8$	128	0,6094
„ II.	—	—	0,6125
„ III.	—	—	0,6069
„ IV.	—	—	0,6109
Mittel	—	—	0,6100
24. Dichlornaphtalin	$C_{10}H_6Cl_2$	197	0,4811
25. Nitronaphtalin	$C_{10}H_7NO_2$	173	0,5159
26. α-Naphtol	$C_{10}H_7.OH$	144	0,5693
27. β-Naphtol	$C_{10}H_7.OH$	144	0,5673
28. Naphtalintetrachlorid	$C_{10}H_8Cl_4$	270	0,4071
29. Campher I.	$C_{10}H_{16}O$	152	0,4904
„ II.	—	—	0,4890
Mittel	—	—	0,4897
30. Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	0,4264
31. Monobromcampher I.	$C_{10}H_{15}BrO$	231	0,3908
„ II.	—	—	0,3932
„ III.	—	—	0,3941
Mittel	—	—	0,3927
32. Borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	0,4927
33. Menthol	$C_{10}H_{20}O$	156	0,5088
34. Terpinhydrat	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0,4709
35. Terpenmonochlorhydrat	$C_{10}H_{17}Cl$	172,5	0,4726
36. Rohrzucker I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	0,3506
„ II.	—	—	0,3526
„ III.	—	—	0,3524
„ IV.	—	—	0,3475
Mittel	—	—	0,3507

$P\frac{n_a-1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
48,16	45,20	+ 2,96	0,3591	44,68	44,04	+ 2,64
47,98	45,20	+ 2,78	0,3607	46,89	44,04	+ 2,85
46,17	45,20	+ 0,97	0,3404	44,25	44,04	+ 0,21
45,34	—	+ 0,14	0,3435	44,65	—	+ 0,61
45,76	—	+ 0,56	0,3419	44,44	—	+ 0,40
84,41	74,35	+11,06	0,3442	78,82	71,53	+ 7,29
59,57	59,60	+ 0,03	0,3595	58,95	58,20	+ 0,75
59,69	—	+ 0,09	0,3599	59,02	—	+ 0,82
59,62	—	+ 0,02	0,3597	58,98	—	+ 0,78
58,04	49,00	+ 9,04	0,4444	54,21	47,70	+ 6,51
67,92	68,00	+ 0,08	0,3465	66,52	66,34	+ 0,18
68,31	—	+ 0,31	0,3475	66,72	—	+ 0,38
68,12	—	+ 0,12	0,3470	66,62	—	+ 0,28
69,73	64,60	+ 5,13	0,4350	67,86	63,07	+ 4,79
72,64	60,80	+11,84	0,5200	69,69	59,35	+10,34
77,39	66,60	+10,79	0,5285	70,93	65,10	+ 7,83
77,99	60,40	+17,59	0,5791	74,12	58,90	+15,22
78,40	—	+18,00	0,5806	74,31	—	+15,41
77,67	—	+17,27	0,5781	73,97	—	+15,07
78,19	—	+17,79	0,5783	74,02	—	+15,12
78,08	—	+17,68	0,5790	74,11	—	+15,21
94,77	77,49	+17,28	0,4480	88,25	75,40	+12,80
89,25	71,65	+17,60	0,4719	81,63	69,56	+12,07
81,97	63,20	+18,37	0,5346	76,97	61,63	+15,34
81,69	63,20	+18,49	0,5308	76,43	61,63	+14,80
109,91	99,60	+10,31	0,3900	105,35	97,04	+ 8,34
74,54	74,20	+ 0,34	0,4810	73,11	72,60	+ 0,51
73,33	—	+ 0,13	0,4793	72,80	—	+ 0,20
74,43	—	+ 0,23	0,4801	72,96	—	+ 0,36
85,30	83,20	+ 2,10	0,4157	83,14	81,20	+ 1,94
90,27	88,20	+ 2,07	0,3830	88,48	86,00	+ 2,48
90,52	—	+ 2,32	0,3829	88,45	—	+ 2,45
91,03	—	+ 2,83	0,3840	88,70	—	+ 2,70
90,71	—	+ 2,51	0,3833	88,54	—	+ 2,54
76,56	76,20	+ 0,36	0,4890	75,30	75,10	+ 0,20
79,37	78,80	+ 0,57	0,4962	77,40	77,70	— 0,30
81,00	81,60	— 0,60	0,4612	79,32	79,82	— 0,50
81,52	81,90	— 0,38	0,4626	79,80	80,06	— 0,26
119,90	119,40	+ 0,50	0,3396	116,14	116,50	— 0,36
120,59	—	+ 1,19	0,3415	116,79	—	+ 0,29
120,58	—	+ 1,18	0,3435	117,47	—	+ 0,97
118,86	—	— 0,66	0,3420	116,96	—	+ 0,46
119,93	—	+ 0,53	0,3416	116,82	—	+ 0,32

	Formel.	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$
38. Cholesterin	$C_{26}H_{24}O$	372	0,5400
39. Lithiumoxalat	$C_2O_4Li_2$	102	0,2758
40. Lithiumformiat	CHO_2Li	52	0,3054
41. Lithiumnitrat	NO_3Li	69	0,2575
42. Lithiumsuccinat	$C_4H_4O_4Li_2$	130	0,3383
43. Weinsaures Lithium	$C_4H_4O_6Li_2$	162	0,3004
44. Natriumformiat	CHO_2Na	68	0,2404
45. Natriumoxalat	$C_2O_4Na_2$	134	0,2302
46. Natriumnitrat	NO_3Na	85	0,2205
47. Natriumsulfat	SO_4Na_2	142	0,1839
48. Natriumsuccinat	$C_4H_4O_4Na_2$	162	0,2785
49. Weinsaures Natron	$C_4H_4O_6Na_2$	194	0,2678
50. Kaliumnitrat I.	NO_3K	101	0,2186
„ II.	—	—	0,2172
Mittel	—	—	0,2179
51. Weinsaures Kalium	$C_4H_4O_6K_2$	226	0,2577
52. Kaliumoxalat	$C_2O_4K_2$	166	0,2273
53. Kaliumsulfat I.	SO_4K_2	174	0,1853
„ II.	—	—	0,1859
Mittel	—	—	0,1856
54. Kaliummethylsulfat	$SO_4CH_3.K$	150	0,2266
55. Kaliumäthylsulfat	$SO_4C_2H_5K$	164	0,2541
56. Kaliumformiat	CHO_2K	84	0,2436
57. Kupfersulfat	SO_4Cu	159,4	—
58. Kupfernitrat	$(NO_3)_2Cu$	187,4	—
59. Rubidiumformiat	CHO_2Rb	130,2	0,1898
60. Rubidiumsulfat	SO_4Rb_2	266,5	0,1552
61. Silbernitrat I.	NO_3Ag	170	0,1607
„ II.	—	—	0,1598
Mittel	—	—	0,1602
62. Cäsiumformiat	CHO_2Cs	178	0,1794
63. Cäsiumsulfat	SO_4Cs_2	362	0,1562
64. Magnesiumformiat	$(CHO_2)_2Mg$	114	0,2834
65. Magnesiumsulfat	SO_4Mg	120	0,1998
66. Calciumformiat	$(CHO_2)_2Ca$	130	0,2670
67. Calciumnitrat	$(NO_3)_2Ca$	164	0,2283
68. Strontiumnitrat	$(NO_3)_2Sr$	211,4	0,1899
69. Strontiumformiat	$(CHO_2)_2Sr$	177,4	0,2062
70. Bariumacetat	$(C_2H_3O_2)_2Ba$	255	0,2208
71. Bariumnitrat	$(NO_3)_2Ba$	261	0,1678
72. Bariumformiat	$(CHO_2)_2Ba$	227	0,1812
73. Zinkacetat	$(C_2H_3O_2)Zn$	183	0,2734

$P\frac{n_a-1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
200,88	190,00	+10,88	—	—	—	—
28,13	28,52	— 0,39	0,2631	26,83	27,72	+ 0,89
15,88	15,66	+ 0,22	0,2936	15,26	15,15	+ 0,11
17,76	17,31	+ 0,45	0,2464	17,00	16,65	+ 0,35
43,98	43,92	+ 0,06	0,3296	42,84	42,60	+ 0,24
48,66	49,52	— 0,86	0,2928	47,43	48,02	— 0,59
16,34	16,72	— 0,38	0,2333	15,86	16,15	— 0,29
30,84	30,64	+ 0,20	0,2187	29,30	29,72	— 0,42
18,74	18,37	+ 0,37	0,2109	17,92	17,65	+ 0,27
26,11	25,66	— 0,45	0,1812	25,73	24,90	+ 0,83
45,11	46,04	— 0,93	0,2701	43,75	44,60	— 0,95
51,95	51,64	+ 0,31	0,2592	50,28	50,02	+ 0,26
22,07	21,90	+ 0,17	0,2092	21,13	21,05	+ 0,08
21,93	—	+ 0,03	0,2088	21,08	—	+ 0,03
22,00	—	+ 0,10	0,2090	21,10	—	+ 0,05
58,24	58,70	— 0,46	0,2504	56,60	56,82	— 0,18
37,73	37,70	+ 0,03	0,2212	36,72	36,52	+ 0,20
32,23	32,70	— 0,46	0,1811	31,51	31,70	— 0,19
32,34	—	— 0,36	0,1812	31,52	—	— 0,18
32,29	—	— 0,41	0,1811	31,51	—	— 0,19
34,00	33,85	+ 0,15	0,2225	33,37	33,03	+ 0,34
41,67	41,45	+ 0,22	0,2482	40,70	40,47	+ 0,23
20,46	20,25	+ 0,21	0,2365	19,86	19,55	+ 0,31
—	—	—	0,1760	28,05	28,20	— 0,15
—	—	—	0,2062	38,64	38,60	+ 0,04
24,71	24,54	+ 0,17	0,1838	23,93	23,75	+ 0,18
41,36	41,28	+ 0,08	0,1501	40,00	40,10	— 0,10
27,32	27,20	+ 0,12	0,1549	26,33	26,18	+ 0,15
27,16	—	— 0,04	0,1532	26,04	—	— 0,14
27,24	—	+ 0,04	0,1540	26,19	—	+ 0,01
31,93	32,05	— 0,12	0,1728	30,85	30,65	— 0,20
56,54	56,30	+ 0,24	0,1505	54,30	54,48	+ 0,18
32,30	32,03	+ 0,27	0,2711	30,77	30,90	+ 0,23
23,96	24,23	+ 0,27	0,1938	23,37	23,25	— 0,12
34,71	34,32	+ 0,29	0,2586	33,35	33,62	+ 0,27
37,44	37,62	— 0,18	0,2200	36,35	36,08	— 0,27
40,14	39,90	+ 0,24	0,1811	38,55	38,28	— 0,27
36,58	36,60	— 0,02	0,2019	35,55	35,81	+ 0,26
56,30	56,04	+ 0,26	0,2141	54,46	54,60	+ 0,16
43,80	44,14	— 0,34	0,1610	42,58	42,02	— 0,56
41,13	40,84	+ 0,29	0,1758	39,58	39,90	+ 0,32
50,03	50,00	+ 0,03	0,2659	48,58	48,66	+ 0,08

	Formel.	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$
74. Zinksulfat	SO_4Zn	161	0,1675
75. Cadmiumsulfat	SO_4Cd	208	0,1448
76. Cadmiumformiat	$(CHO_2)_2Cd$	202	0,1889
77. Quecksilberacetat	$(C_2H_3O_2)_2Hg$	318	0,1880
78. Ammoniumnitrat	$NO_3 . NH_4$	80	0,3168
79. Ammoniumsulfat	$SO_4(NH_4)_2$	132	0,2981

Tafel III. Lichtbrechungsvermögen

	Formel.	P	t^0	d_4^t	n_α	n_D
1. Wasser	H_2O	18	20,0	0,99827	1,33130	1,33310
2. Aethylalkohol	C_2H_6O	46	20,0	0,79177	1,35930	1,36067
3. Benzol	C_6H_6	78	20,0	0,88041	1,49690	1,50165
4. Chloroform	$CHCl_3$	119,5	22,4	0,48438	1,44233	1,44500
5. Furfurol	$C_5H_4O_2$	96	24,8	0,15548	1,51642	1,52414
6. Citraconsäureanhydrid .	$C_5H_4O_3$	112	24,2	0,22846	1,46575	1,46966
7. Mesityloxyd I.	$C_6H_{10}O$	98	20,0	0,86532	1,43866	1,44233
„ II.	—	—	23,0	0,86250	1,43745	1,44083
8. Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	26,6	0,05553	1,56979	1,57634
9. Phoron I.	$C_9H_{14}O$	138	31,2	0,87862	1,49021	1,49589
„ II.	—	—	30,1	0,87904	1,49060	1,49638
„ III.	—	—	29,0	0,88029	1,49107	1,49686
„ IV.	—	—	28,0	0,88104	1,49150	1,49734
10. Itaconsäureäthyläther .	$C_9H_{14}O_3$	186	24,7	1,05066	1,43255	1,43857
11. Monobromnaphtalin . .	$C_{10}H_{17}Br$	207	25,2	1,48470	1,64751	1,66546
12. Naphten	$C_{10}H_{20}$	140	17,4	0,77976	1,43066	1,43303
13. Tetrahydroterpen . . .	$C_{10}H_{20}$	140	17,4	0,79432	1,43527	1,43750
14. Aethylcampher . . .	$C_{12}H_{20}O$	180	20,0	0,94459	1,46943	1,47186

$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
26,96	27,00	— 0,04	0,1628	26,30	26,22	— 0,08
30,12	30,23	+ 0,11	0,1412	29,56	29,37	— 0,19
38,15	38,03	+ 0,12	0,1840	36,95	37,16	+ 0,20
59,41	59,40	+ 0,01	0,1806	57,08	57,07	— 0,01
25,34	25,10	+ 0,24	0,3121	24,00	24,97	+ 0,97
39,35	39,10	+ 0,25	0,2898	37,92	37,25	— 0,33

homogener Flüssigkeiten.

n_β	A	B	$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
1,33738	1,32393	0,3179	0,3319	5,97	6,00	— 0,03	0,3245	5,84	5,87	— 0,03
1,36543	1,35187	0,3206	0,4537	20,87	20,60	+ 0,27	0,4444	20,44	20,17	+ 0,27
1,51324	1,47709	0,8546	0,5644	44,02	37,80	+ 6,22	0,5418	42,26	36,90	+ 5,36
1,45136	1,43137	0,4724	0,2979	35,59	35,70	— 0,11	0,2906	34,72	34,74	— 0,02
1,45514	1,48036	1,5547	0,4469	42,90	36,40	+ 6,50	0,4155	39,88	35,40	+ 4,48
1,47938	1,44935	0,7074	0,3791	42,45	39,80	+ 2,65	0,3658	40,96	38,75	+ 2,24
1,45203	1,42245	0,6992	0,5069	49,67	46,40	+ 3,27	0,4882	47,84	45,35	+ 2,49
1,45046	1,42168	0,6804	0,5072	49,70	—	+ 3,30	0,4889	47,92	—	+ 2,57
1,59407	1,54033	1,2702	0,5398	72,33	60,80	+11,53	0,5119	68,59	59,36	+ 9,23
1,51145	1,46446	1,1108	0,5579	76,99	66,60	+10,39	0,5286	72,94	65,10	+ 7,84
1,51200	1,46477	1,1140	0,5581	77,01	—	+10,41	0,5287	72,96	—	+ 7,86
1,51258	1,46520	1,1250	0,5578	76,97	—	+10,37	0,5284	72,91	—	+ 7,81
1,51314	1,46526	1,1318	0,5578	76,97	—	+10,37	0,5280	72,86	—	+ 7,76
1,44533	1,41704	0,6686	0,4116	76,55	75,60	+ 0,95	0,3969	73,82	73,80	+ 0,02
1,67977	1,60838	1,6873	0,4361	90,27	74,40	+15,87	0,4097	84,80	72,38	+12,42
1,43863	1,42100	0,4168	0,5523	77,32	76,00	+ 1,32	0,5397	75,55	74,40	+ 1,15
1,44300	1,42588	0,4048	0,5479	76,70	76,00	+ 0,70	0,5361	75,05	74,40	+ 0,65
1,47772	1,45938	0,4335	0,4969	89,40	89,44	+ 0,04	0,4863	87,53	87,40	+ 0,13

B. Beobachtungen von Anderen,

Tafel IV. Lichtbrechungsvermögen

	Formel.	P	d	n_c	n_D	n_F
1. Gyps	$SO_4Ca.2H_2O$	172	2,320	1,51992	1,52299	1,52808
2. Schwerspath . . .	SO_4Ba	233	4,476	1,63476	1,63745	1,64393
3. Cölestin	SO_4Sr	183	3,946	1,62120	1,62367	1,62960
4. Kalkspath	CO_3Ca	100	2,715	1,65446	1,65846	1,66793
5. Arragonit	CO_3Ca	100	2,934	1,67779	1,68157	1,69053
6. Kaliumsulfat . . .	SO_4K_2	174	2,658	1,49280	1,49460	1,49920
7. Magnesiumsulfat .	$SO_4Mg.7H_2O$	246	1,680	1,45300	1,45540	1,46070
8. Zinksulfat	$SO_4Zn.7H_2O$	287	2,015	1,47760	1,48010	1,48600
9. Natriumchlorid . .	$NaCl$	58,5	2,149	1,54046	—	1,55319
10. Saures phosphorsaures Kalium . .	PO_4H_2K	136	2,321	1,5064	1,5095	1,5154
11. Saures phosphorsaures Ammonium .	$PO_4H_2(NH_4)$	115	1,779	1,5212	1,5246	1,5314
12. Wasser (Eis) . . .	H_2O	18	0,91674	1,3060	—	1,3120
13. Phosphor	P	31	1,8244	2,0930	—	2,1583
14. Quarz	SiO_2	60	2,653	1,5418	1,5442	1,5496
15. Asparagin	$C_4H_8N_2O_3.H_2O$	150	1,519	1,5778	1,5829	1,5943
16. Calciumdithionat .	$CaS_2O_6.4H_2O$	272	2,180	1,5468	1,5496	1,5573
17. Strontiumdithionat .	$SrS_2O_6.4H_2O$	319,6	2,373	1,5266	1,5296	1,5371
18. Lithiumdithionat .	$Li_2S_2O_6.2H_2O$	210	2,158	1,5565	1,5602	1,5680

1) n = Quincke, Beibl. d. Phys. **1880**, S. 123; d = Landolt u. Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.

2) n = Heusser, Pogg. Ann. **87**, 454; d = Schroeder, N. Jahrb. d. Miner. **1874**, S. 943.

3) n = Arzruni, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 165; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2129.

4) n = Mascart, Compt. rend. 1864, **58**, 1111; d = Landolt's Tabellen.

5) n = Rudberg, Pogg. Ann. **17**, 1; d = Landolt's Tabellen.

6) n = Topsoe u. Christiansen, Pogg. Ann. **6**, Ergänzbd. S. 578; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2019.

nach meiner Berechnung.

krystallinischer Substanzen.

A	B	$\frac{n_c - 1}{d}$	$P\frac{n_c - 1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$P\frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
1,51004	0,4267	0,2241	38,53	38,53	+ 0,01	0,2198	37,80	37,70	+ 0,10
1,62364	0,4796	0,1413	32,92	32,81	+ 0,09	0,1393	32,45	32,46	— 0,01
1,61102	0,4393	0,1572	28,76	28,60	+ 0,16	0,1547	28,31	28,15	+ 0,16
1,63813	0,7045	0,2410	24,10	23,33	+ 0,87	0,2350	23,50	22,62	+ 0,88
1,66234	0,6663	0,2310	23,10	23,33	— 0,23	0,2264	22,64	22,62	+ 0,02
1,48510	0,3347	0,1853	32,24	32,50	— 0,26	0,1825	31,75	31,70	+ 0,05
1,44370	0,4027	0,2696	66,32	65,85	+ 0,47	0,2641	64,96	64,46	+ 0,50
1,46750	0,4393	0,2370	63,02	68,84	+ 0,82	0,2320	66,58	67,38	— 0,80
1,52503	0,6658	0,2515	14,71	14,02	+ 0,69	0,2443	14,29	13,53	+ 0,76
1,4873	0,4707	0,2182	29,67	29,50	+ 0,17	0,2100	28,56	—	—
1,5089	0,5334	0,2929	33,67	32,70	+ 0,98	0,2860	32,89	—	—
1,2988	0,3138	0,3337	6,00	6,00	+ 0,0	0,3259	5,87	5,87	+ 0,00
2,0138	3,4153	0,5936	18,40	—	—	0,5556	17,22	—	—
1,5323	0,4100	0,2042	12,25	12,25	+ 0,0	0,2006	12,03	—	—
1,5578	0,8629	0,3804	57,06	57,10	— 0,4	0,3672	55,08	55,04	+ 0,04
1,5341	0,5492	0,2505	68,13	68,52	— 0,39	0,2450	66,64	66,77	— 0,13
1,5139	0,5492	0,2219	70,92	70,80	+ 0,12	0,2165	69,19	68,97	+ 0,22
1,5426	0,6014	0,2578	54,13	53,52	+ 0,61	0,2514	52,79	51,98	+ 0,80

7) n = Topsoe u. Christiansen, l. c.; d = Landolt's Tab.

8) n = ibd.; d = ibd.

9) n u. d = Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117.

10) u. 11) n = Topsoe u. Christiansen, l. c.; d = Schroeder.

12) n = Reusch, Pogg. Ann. **121**, 573; d = Bunsen.

13) n u. d = Damien, Ann. de l'école norm. **1881**, S. 271.

14) n = Rudberg, Pogg. Ann. **14**, 25; d = Landolt's Tab.

15) n = Groth, Pogg. Ann. **135**, 651; d = Wurtz, Dictionnaire de chimie.

16—18) n = Topsoe u. Christiansen, l. c.; d = Topsoe, Arch. d. Gen. **45**, 223.

Tafel IV. (Fortsetzung

	Formel.	p	d	Linien d. Spectrums.	n	Linien d. Spectrums.	n
19. Schwefel (rhombisch)	S	32	2,0724	B	2,02098	D	2,03832
20. Kohlenstoff (Diamant)	C	12	3,518	B	2,4606	D	2,4698
21. Kalimagnesiumsulfat	$SO_4Mg.SO_4K_2\,6H_2O$	402	2,034	—	1,4680	D	1,4700
22. Ammoniummagnesiumsulfat . .	$SO_4Mg.SO_4(NH_4)_2\,6H_2O$	320	1,725	—	1,4677	D	1,4710
23. Zinkkaliumsulfat . .	$SO_4Zn.SO_4K_2\,6H_2O$	443	2,244	C	1,4800	D	1,4810
24. Zinkammoniumsulfat	$SO_4Zn.SO_4(NH_4)_2\,6H_2O$	401	1,922	—	1,4900	D	1,4920
25. Cuprokaliumsulfat .	$SO_4CuSO_4K_2\,6H_2O$	441	2,224	—	1,4880	D	1,4910
26. Magnesiumacetat . .	$(C_2H_3O_2)_2Mg\,4H_2O$	214	1,454	—	1,4880	D	1,4910
27. Bariumformiat . . .	$(CHO_2)_2Ba$	227	3,233	B	1,5918	D	1,5970
28. Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	1,594	Li	1,4539	D	1,5667
29. Citronensäure . . .	$C_6H_8O_7.H_2O$	210	1,547	B	1,4943	D	1,4977
30. Seignettesalz . . .	$KNaC_4H_4O_6\,4H_2O$	282	1,757	Li	1,4930	—	—
31. Kupfersulfat . . .	$SO_4Cu\,5H_2O$	249	2,272	—	—	D	1,5368
32. Weinsäure	$C_4H_6O_6$	150	1,751	—	—	D	1,5345
33. Guanidincarbonat .	$(CH_5N_3)_2H_2CO_3$	159	1,251	Li	1,4922	D	1,4963
34. Strontiumformiat . .	$(CHO_2)_2Sr\,2H_2O$	213,4	2,252	B	1,5174	D	1,5210

19) n = Schrauf, Wien. Akad. Ber. **41**, 805; d = Landolt's Tabellen.

20) n = Schrauf, l. c. 790; d = Baumhauer.

21—26) n = Murmann u. Rotter, Wien. Akad. Ber. **34**, 192; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **1881**, S. 21.

27) n = Schrauf, Wien. Akad. Ber. **42**, 125; d = Schroeder, Ber. Berl. chem. Ges. **21**, 2129.

28) n = Calderon, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 73; d = Landolt's Tabellen. Wahrscheinlich ist nTl ungenau bestimmt.

29) n = Schrauf, Wien. Akad. Ber. **41**, 790; d = Landolt's Tabellen.

und Schluss.)

Linien d. Spectrums.	n	A	B	$\frac{n-1}{d}$	$p\frac{n-1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
E	2,05443	1,97312	2,2571	0,4926	15,76	—	—	0,4695	15,02	—	—
E	2,4790	2,4343	1,2415	0,4151	4,98	—	—	0,4077	4,89	—	—
—	—	—	—	0,2300	92,35	92,46	−0,11	—	—	—	—
—	—	—	—	0,2711	97,60	98,75	+0,15	—	—	—	—
F	1,4840	1,4758	0,2092	0,2134	94,53	95,34	−0,81	0,2117	93,78	93,20	+0,68
—	—	—	—	0,2549	102,21	101,74	+0,47	—	—	—	—
—	—	—	—	0,2192	96,66	96,75	−0,09	—	—	—	—
—	—	—	—	0,3356	71,81	71,05	+0,76	—	—	—	—
E	1,6024	1,5767	0,7423	0,1830	41,54	40,81	+0,73	0,1782	40,43	39,58	+0,85
Tl	1,5685?	1,5556	0,3704	0,3537	120,96	119,6?	+1,36	0,3486?	119,22	116,5?	+2,72
E	1,5011	1,4846	0,4588	0,3196	67,11	67,70	−0,59	0,3132	65,77	66,06	−0,29
—	—	—	—	0,2806	79,12	78,87	+0,25	—	—	—	—
—	—	—	—	0,2362	58,81	57,96	+0,85	—	—	—	—
—	—	—	—	0,3052	45,78	45,80	−0,05	—	—	—	—
—	—	—	—	0,3934	75,53	—	—	—	—	—	—
E	1,5244	1,50745	0,4709	0,2297	49,01	48,60	+0,41	0,2253	48,08	47,68	+0,40

30) n = Müttrich, Pogg. Ann. **121**, 193; d = Schroeder.

31) n = F. Kohlrausch, Wied. Ann. **4**, 1; d = Landolt's Tabellen.

32) n = W. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 86; d = Landolt's Tabellen. Groth (Pogg. Ann. **135**, 648) bemerkt, dass bei beiden Substanzen die Dispersion zwischen Roth und Gelb sehr klein ist, wofür ich die theoretische Grösse R für Roth berechnete (α des Wasserstoffs).

33) n = Bodewig (Groth, Physik. Kryst.); d = Schroeder, Jahresber. **1881**, 21.

34) n = Schrauf, Wien. Ak. Ber. **42**, 135; d = Schroeder, l. c.

Tafel V. Brechungsvermögen

	P	Formel.	t^0	d_4^t	Linien d. Spectrums.	n	Linien d. Spectrums.	n
1. Phosphor (flüssig) .	31	P	29,2	1,7692	C	2,06032	F	2,13472
2. Schwefel	32	S	?	1,8063	A	1,90240	D	1,92950
3. Schweflige Säure . .	64	SO_2	24,0	1,3667	Li	1,33574	D	1,33835
4. Calciumnitrat . . .	236	$(NO_3)_2Ca \cdot 4H_2O$	12,3	1,7621	C	1,46436	F	1,47657
5. Amylnitrat	133	$NO_3 \cdot C_5H_{11}$	22,5	1,0080	A	1,40530	D	1,40970
6 Orthokieselsäure-äthyläther	208	$Si(OC_2H_5)_4$	20,0	0,9320	A	1,37810	D	1,38210
7. Aethylnitrat . . .	91	$NO_3 \cdot C_2H_5$	24,0	1,1010	C	1,37833	D	1,38278

1) Damien, Ann. de l'école norm. 1881, S. 272.

2) Gladstone, Journ. of Chem. Soc. 18, 110.

3) n = Ketteler; d = R. Nasini, Ber. Berl. chem. Ges. 1882, 2884.

homogener Flüssigkeiten.

Linien d. Spectrums.	n	A	B	$\frac{n-1}{d}$	$p\frac{n-1}{d}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_a	Diff.
H	2,16298	1,99379	2,61663	0,5993	18,58	—	—	0,5617	17,41	—	—
E	1,95270	1,85630	2,66553	0,4968	15,89	—	—	0,4740	15,16	—	—
Tl	1,34108	1,32653	0,41427	0,2459	15,71	15,70	+0,01	0,2389	15,29	15,28	+0,01
H	1,48341	1,44954	0,63862	0,2635	62,18	61,62	+0,56	0,2551	60,20	59,49	+0,71
H	1,42560	1,39780	0,43854	0,4049	53,85	53,45	+0,40	0,3946	52,48	51,97	+0,51
H	1,39400	1,37220	0,34348	0,4057	84,38	—	—	0,4000	83,20	—	—
F	1,39432	1,35894	0,83640	0,3455	31,26	30,65	+0,61	0,3260	29,66	29,65	+0,01

4) Damien, l. c. 280.

5—6) Gladstone, Philos. Trans. **153**, 330.

7) n = Sauber, Pogg. Ann. **117**, 591; d = Landolt's Tab.

Tafel VI. Lichtbrechungsvermögen

	t^0	Formel.	P	d_4^0
1. Cyan	0	CN	26	0,002382
2. Stickstoff	0	N_2	14	0,001254
3. Stickoxydul	0	N_2O	44	0,001970
4. Stickoxyd	0	NO	30	0,001343
5. Cyanmethyl	12	$CN.CH_3$	41	0,001836
6. Cyanwasserstoff	12	CNH	27	0,001209
7. Ammoniak	12	NH_3	17	0,007620
8. Chlor	12	Cl	35,5	0,003169
9. Chlorwasserstoff	12	ClH	36,5	0,001629
10. Schwefelkohlenstoff	12	CS_2	76	0,003403
11. Wasser	12	H_2O	18	0,000806
12. Kohlenoxyd	0	CO	28	0,001254
13. Kohlensäureanhydrid	0	CO_2	44	0,001970
14. Schweflige Säure	0	SO_2	64	0,002866
15. Wasserstoff	0	H	1	0,00008957
16. Sauerstoff	0	O	16	0,001429
17. Methan	12	CH_4	16	0,000715
18. Methyläther	12	$(CH_3)_2O$	46	0,002060
19. Acetaldehyd	12	C_2H_4O	44	0,001970
20. Aethyläther	12	$(C_2H_5)_2O$	74	0,003314
21. Aethylalkohol	12	C_2H_5OH	46	0,002060
22. Aceton	12	$(CH_3)_2CO$	58	0,002597
23. Aethylformiat	12	$CHO_2C_2H_5$	74	0,003314
24. Pentan	12	C_5H_{12}	72	0,003224
25. Propylen	12	C_3H_6	42	0,001881
26. Amylen	12	C_5H_{10}	70	0,004254
27. Aethylen	12	C_2H_4	28	0,001254
28. Acetylen	12	C_2H_2	26	0,001194

[1]) Die Brechungsindices sind von Mascart bestimmt. S. oben.

von Gasen und Dämpfen.[1])

$d_4^{12°}$	n	$\frac{n-1}{d}$	$p\frac{n-1}{d}$	R_A	Diff.
—	1,0008216	0,3528	9,16	9,26	— 1,10
—	1,0002977	0,2374	3,32	—	—
—	1,0005159	0,2618	11,52	11,51	+ 0,01
—	1,0002975	0,2214	6,64	6,03	+ 0,61
0,001759	1,0007727	0,4392	18,00	18,00	± 0,0
0,001158	1,0004361	0,3766	10,17	10,55	— 0,38
0,007297	1,0003775	0,5174	8,79	9,22	— 0,43
0,003035	1,0007698	0,2536	9,00	—	—
0,001560	1,0004449	0,2852	10,41	10,82	— 0,41
0,003259	1,0014781	0,4536	34,47	34,88	— 0,41
0,000772	1,0002575	0,3335	6,00	5,87	+ 0,13
—	1,0003350	0,2671	7,48	8,15	— 0,67
—	1,0004544	0,2306	10,14	10,28	— 0,14
—	1,0007036	0,2455	15,71	15,28	+ 0,43
—	1,0001387	1,5471	1,54	—	—
—	1,0002706	0,1889	3,02	—	—
0,000684	1,0004419	0,6475	10,36	10,02	+ 0,34
0,001973	1,0008860	0,4439	20,42	20,17	+ 0,25
0,001887	1,0008070	0,4280	18,83	18,17	+ 0,66
0,003173	1,0015366	0,4842	35,82	35,15	+ 0,67
0,001973	1,0008810	0,4465	20,54	20,17	+ 0,37
0,002488	1,0010947	0,4400	25,52	25,61	+ 0,09
0,003179	1,0011854	0,3736	28,05	28,32	+ 0,27
0,003088	1,0017035	0,5516	35,71	39,78	+ 0,07
0,001801	1,0011158	0,6185	29,90	22,80	+ 3,10
0,004074	1,0016860	0,5616	39,31	37,20	+ 2,11
0,001201	1,0007200	0,6000	16,80	14,88	+ 1,92
0,001115	1,0006700	0,5447	14,16	12,30	+ 1,86

Tafel VII. Experimentelle Werthe des Brechungsvermögens für Lösungen.

	Formel.	P	Lösungsmittel.	%	t^0	d_4^t	n_α	n_D	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$
1. Salpetersäure	NO_3H	63	Wasser	50,48	18,7	1,35946	1,39893	1,40181	1,40857	1,38724	0,50418	0,29344	0,28485
2. Natriumnitrat I.	NO_3Na	85	—	44,35	22,8	1,35774	1,38283	1,38535	1,39134	1,37251	0,44508	0,28196	0,27436
„ II.	—	—	—	16,86	22,8	1,11778	1,34976	1,35183	1,35661	1,34153	0,35826	0,31210	0,30554
3. Calciumchlor. I.	$CaCl_2$	111	—	40,64	25,6	1,39839	1,44000	1,44279	1,44938	1,42863	0,49058	0,31465	0,30651
„ II.	—	—	—	16,75	25,8	1,14281	1,37152	1,87369	1,37876	1,36274	0,37866	0,32509	0,31740
4. Chlorzink I.	$ZnCl_2$	136	—	35,98	26,6	1,35949	1,39977	1,40222	1,40797	1,38983	0,42887	0,29406	0,28764
„ II.	—	—	—	23,00	26,4	1,20930	1,37292	1,37515	1,38026	1,36402	0,38388	0,30838	0,30101
5. Rohrzucker I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	—	30,00	22,2	1,12428	1,37878	1,38080	1,38538	1,37078	0,34518	0,33691	0,32989
„ II.	—	—	—	20,00	22,2	1,07837	1,36160	1,36354	1,36798	1,35387	0,33368	0,33532	0,32815
„ III.	—	—	—	10,00	22,2	1,03628	1,34568	1,34756	1,35185	1,33821	0,32269	0,33357	0,32637
6. Kaliumjodid I.	KJ	166	—	55,12	20,0	1,62900	1,43741	—	$\gamma = 1,46103$	1,41903	0,79215	0,26851	0,25723
„ II.	—	—	—	18,70	20,0	1,15620	1,35810	—	$\gamma = 1,37044$	1,34850	0,41367	0,31059	0,30142

1—4) v. d. Willigen (Landolt's Tabellen).

5) Obermayer, Wien. Akad. Ber. **61**, II, 797.

6) Damien, Ann. de l'école norm. **1881**, S. 297.

Tafel VIII. Aus Tafel VII berechnete Werthe.

	Formel.	P	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$p\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	$p\frac{A-1}{d}$
1. Salpetersäure	NO_3H	63	0,2565	16,15	0,2393	15,07
2. Natriumnitrat I.	NO_3Na	85	0,2203	18,72	0,2114	17,96
„ II.	—	—	0,2184	18,56	0,2120	18,02
3. Calciumchlorid I.	$CaCl_2$	111	0,2906	32,25	0,2813	31,22
„ II.	—	—	0,2952	32,75	0,2821	31,31
4. Chlorzink I.	$ZnCl_2$	136	0,2323	31,59	0,2195	29,85
„ II.	—	—	0,2281	31,02	0,2223	30,23
5. Rohrzucker I.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	0,3486	119,22	0,3427	117,20
„ II.	—	—	0,3490	119,35	0,3427	117,20
„ III.	—	—	0,3486	119,22	0,3432	117,41
6. Kaliumjodid I.	KJ	166	0,2171	34,93	0,2016	33,47
„ II.	—	—	0,2143	35,57	0,2013	33,42

Ueber einige Derivate des Kyanmethins;

von

Paul Keller.

Das von Bayer[1]) entdeckte und neuerdings von E. v. Meyer[2]) untersuchte Kyanmethin entsteht, ähnlich wie Kyanäthin aus Cyanäthyl mittelst Kalium oder Natrium, durch die Wirkung derselben Alkalimetalle auf das dem Cyanäthyl homologe Cyanmethyl. Aus dieser analogen Entstehungsweise beider Basen könnte man wohl auf ein sehr ähnliches chemisches Verhalten derselben schliessen, zeigten sich nicht merkwürdigerweise schon bezüglich der Löslichkeit, sowie bei der Einwirkung von Brom auf beide Basen so charakteristische Unterschiede, dass Zweifel an der Richtigkeit jenes Analogieschlusses berechtigt waren. Eine nähere

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 319 u. **4**, 176.
[2]) Dies. Journ. [2] **27**, 152.

Untersuchung der Derivate des Kyanmethins und besonders seiner Bromderivate versprach, einigen Aufschluss über die Frage zu geben, ob seine chemische Constitution von der des Kyanäthins wesentlich verschieden sei. Auf Veranlassung des Herrn Prof. v. Meyer habe ich die im Folgenden mitgetheilten Versuche unternommen.

Um sicher reines Material zur Verfügung zu haben, stellte ich mir das nöthige Acetonitril selbst dar, denn nur so konnte ich mir über die fabrikmässige Darstellung desselben und über die in dem Cyanmethyl vielleicht vorkommenden Verunreinigungen ein sicheres Urtheil bilden.

Die Darstellung von Acetamid wurde nach verschiedenen Methoden versucht. Nach dem Entwässern von 1 Kgrm. essigsaurem Natron hinterblieben 580 Grm. geschmolzene Masse, die, fein gepulvert und mit 225 Grm. Salmiak innig gemischt, in einer geräumigen Retorte der trockenen Destillation unterworfen wurden.

Das Gemisch schmilzt und erstarrt später wieder, während gleichförmig eine ölige Flüssigkeit übergeht, die in der Vorlage theilweise erstarrt. Da ich durch Fractioniren des Rohproductes nur 71 Grm. reines Acetamid erhielt, so wurde eine andere Darstellungsmethode versucht, die allerdings viel bessere Resultate lieferte.

Ein Kgrm. Eisessig wurde unter Erwärmen mit trocknem Ammoniak gesättigt und im Ammoniakstrom destillirt. Ueber 190° gingen über: als erste Ausbeute 460 Grm. Acetamid. Der Vorlauf wurde nochmals mit Ammoniak gesättigt und lieferte so bei der Destillation eine zweite Ausbeute von 170 Grm. und nach Wiederholung obiger Operation eine dritte Ausbeute von 116 Grm. Acetamid, also im Ganzen 740 Grm. Das so erhaltene schneeweisse Produkt wurde in Portionen bis zu 300 Grm. mit dem gleichen Volumen wasserfreier Phosphorsäure gemischt. Da selbst beim vorsichtigsten Erhitzen einmal Uebersteigen der braunen Masse erfolgt, so liess ich erst das Acetamid in einer am Rückflusskühler befindlichen Retorte erstarren, überschichtete es mit Phosphorsäureanhydrid und brachte es langsam zum

Schmelzen. Nun wurde rasch über freiem Feuer abdestillirt, wobei allerdings viel Essigsäure mit überging, die sich aber leicht durch Magnesiumoxyd entfernen liess, über welchem das Destillat mehrere Stunden stehen blieb und von dem es nicht abfiltrirt, sondern aus dem Oelbade unter Erhitzen bis 150° abdestillirt wurde. Einmalige Rectification des Endproduktes genügt zur vollständigen Reinigung. 250 Grm. Acetamid liefern so 50 Grm. reines Acetonitril. Zur Darstellung von Kyanmethin wurden 20 Grm. reines Natrium fein zerschnitten in eine am Rückflusskühler befindliche, geräumige und mit trockener Kohlensäure gefüllte Retorte gebracht. Der Rückflusskühler war am oberen Ende durch eine 20 Ccm. hohe Quecksilbersäule abgeschlossen, und der ganze Apparat sorgfältig getrocknet. Nun wurden 40 Grm. Acetonitril in die Retorte gebracht und weitere 80 Grm. erst zugefügt, als die nach etwa zehn Minuten beginnende heftige Reaction beendet war. Während der drei Stunden dauernden Einwirkung entwichen Mengen eines Gases, welche Bayer für Aethan zu halten geneigt ist. Eine Untersuchung des Gases gab folgende Zahlen:

	Ursprüngl. Vol.	Druck.	Temp.	Reducirtes Vol.
Angewandtes Gas	81,7	0,2104	11,3	17,49
Nach Luftzusatz	373,0	0,5028	11,68	182,95
Nach Zusatz von Sauerstoff .	405,9	0,5358	11,7	212,19
Nach der Explosion	367,1	0,4967	11,9	177,78
Nach Absorpt. d. Kohlensäure	342,0	0,4711	12,3	160,52
Nach Zusatz von Wasserstoff	478,8	0,6088	12,1	289,38
Nach der Explosion	394,3	0,5242	11,8	201,48

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden.	Berechnet für CH_4.
Angewandtes Gas	17,4962	17,2088
Gebildete Kohlensäure	17,2574	17,2088
Contraction	34,4177	34,4177

Demnach ist das Gas reines Grubengas.

Zur Beendigung der Reaction wurde nun die Retorte unter dem obigen Druck zwei Stunden lang im Oelbade auf 110° erhitzt, und dann das überschüssige Acetonitril (26 Grm. nach Nicotin riechend) bis zur angehenden Sublimation des Kyanmethins (bei 200°) aus dem Oelbade abdestillirt.

Das Produkt wurde in destillirtem Wasser gelöst, auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, die gelblichen Krystalle abgesaugt und aus absolutem Alkohol (unter Zusatz von etwas Thierkohle) umkrystallisirt. Die Gesammtausbeute betrug 55 Grm. Kyanmethin = 58,5 % des Nitriles.

Bromkyanmethin wurde auf die bekannte Weise durch Schütteln der salzsauren Lösung des Kyanmethins mit Brom dargestellt, das ausfallende schwere, rothe Polybromid des Kyanmethins durch wässrige schweflige Säure entfärbt und in Lösung gebracht. Nach dem Eindampfen dieser Lösung bis zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens fällt man in der Kälte durch concentrirtes, wässriges Ammoniak Monobromkyanmethin aus. Der weisse Krystallbrei wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, aus der man durch Ausschütteln mit Aether noch eine erhebliche Menge Bromkyanmethin gewinnt. Das Produkt kann, wenn es nicht ganz weiss ausfallen sollte, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt oder in bromwasserstoffsaurer Lösung durch Thierkohle entfärbt werden. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes, 142°, stimmte mit dem der früheren Angaben überein, nicht aber sein Verhalten gegen Wasser, das als bestes Lösungsmittel zur Reinigung angegeben wurde. Ich löste 10 Grm. reines Bromkyanmethin in heissem destillirten Wasser. Die Lösung reagirte stark alkalisch, war aber etwas zu verdünnt. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade reagirte sie aber merkwürdigerweise sauer und enthielt Bromammonium. Bromkyanmethin zersetzt sich also beim Erhitzen mit reinem Wasser unter Bildung von Bromammonium. Es ist in ammoniakhaltigem Wasser beständiger, mit Wasser- oder Alkoholdämpfen sehr flüchtig. Beim Kochen mit Ammoniak erfolgt auch Zersetzung.

13 Grm. reines Bromkyanmethin wurden mit 4,38 Grm. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung im Rohr einen Tag lang auf 150°—160° erhitzt. Ein grosser Theil des Inhaltes war zu gelben Krystallen erstarrt, während der über-

stehende Alkohol stark Ammoniak aushauchte. Die Krystalle wurden in der Kälte abfiltrirt und aus Wasser, in welchem sie sich sehr leicht lösten, umkrystallisirt. Sie waren in absolutem Alkohol sehr schwer, etwas leichter in Aether löslich. Die entwässerten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 136°, erstarrten aber erst bei 90° wieder. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers wurde Abstand genommen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Bromkyanmethin.

In die Lösung von Bromkyanmethin ($6^1/_2$ Grm.) in Eisessig (20 Grm.) wurde durch Aetzkalk entwässerte salpetrige Säure eingeleitet. Die Lösung färbte sich erst blattgrün, dann roth, und schäumte durch das Entweichen von Stickstoff. Hierbei erwärmte sie sich bedeutend und wurde wieder grün. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Eisessiglösung weisse Nadeln abgesetzt, die abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen, Pulvern und nochmaligen Trocknen bei 100° dienten diese Krystalle zu folgenden Analysen:

I. 0,4735 Grm. lieferten 0,462 Grm. CO_2 = 0,126 Grm. C = 26,61 pCt. und 0,1443 Grm. H_2O = 0,016 Grm. H = 3,37 pCt.

II. 0,2445 Grm. lieferten 33,2 Ccm. N bei 17° und 752,7 Mm. Druck = 0,03875 Grm. = 15,84 pCt. N.

III. 0,5075 Grm. lieferten 68,6 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Druck = 0,08059 Grm. = 15,88 pCt. N.

IV. 0,2805 Grm. lieferten 0,1978 Grm. AgBr = 30,01 pCt. Br.

V. 0,1992 „ „ 0,1420 „ „ = 30,33 „ „

Formel.		Berechnet.	Gefunden in Procenten.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	27,06	26,61	—	—	—	—
H_8	8	3,02	3,37	—	—	—	—
N_3	43	15,78	—	15,84	15,88	—	—
Br	80	30,07	—	—	—	30,01	30,33
O_4	64	24,06	—	—	—	—	—
	266	99,99					

Der Körper hat also folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_4BrN_3O_4,$$

und zwar ist er das salpetersaure Salz der Bromoxybase des Kyanmethins: $C_6H_7BrN_2O.NO_2OH$; er schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Die von den beschriebenen Krystallen abfiltrirte Eisessiglösung wurde in destillirtes Wasser eingetragen und bei fortwährendem Wasserzufluss so lange über freiem Feuer gekocht, bis sich fast alle Essigsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatte. Aus dieser Lösung krystallisirte dann noch mehr von dem Salz der Bromoxybase aus. Diese wird bei längerem Stehen gelb (setzt sich also wahrscheinlich in einen Nitrokörper um), enthält viel Krystallwasser, ist unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser und giebt in wässriger Lösung mit concentrirter Kalilauge schon in der Kälte ohne Abscheidung von salpetriger Säure einen weissen, käsigen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt feine, federartige Krystalle darstellt.

Silbersalz der Bromoxybase.

1,2 Grm. der aus Bromkyanmethin durch salpetrige Säure dargestellten Krystalle wurden in warmem destillirtem Wasser gelöst, mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt, und nicht viel Ammoniak zugefügt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und bei Lichtabschluss zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden abgesaugt, gepresst und analysirt. Das Salz zersetzt sich beim Umkrystallisiren und am Lichte. Es ist deshalb sehr schwer ganz rein zu erhalten.

Elementaranalyse:

I. 0,3320 Grm. Substanz lieferten 0,0715 Grm. H_2O und 0,2885 Grm. CO_2 = 0,0079 Grm. H und 0,0786 Grm. C = 2,3 pCt. H und 23,6 pCt. C.

II. 0,3167 Grm. Subst. lieferten 0,2747 Grm. CO_2 = 0,0749 Grm. C = 23,65 pCt. C.

III. 0,2120 Grm. lieferten 0,1298 Grm. AgBr = 26,0 pCt. Br.

IV. 0,2395 Grm. lieferten 19,44 Ccm. N bei 20° und 757 Mm. Druck = 0,0226 Grm. N = 9,4 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	23,22	23,6	23,65	—	—
H_6	6	1,93	2,3	—	—	—
Br	80	25,82	—	—	26,0	—
Ag	108	34,84	—	—	—	—
N_2	28	9,03	—	—	—	9,4
O	16	5,16	—	—	—	—
	310	100,00				

Dieses Salz hat demnach folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_6BrAgN_2O.$$

Da der Versuch, aus der durch salpetrige Säure erhaltenen Bromoxybase das Brom durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu entfernen, nur wenig befriedigende Resultate ergab, so wurde die Base in essigsaurer Lösung mit Zink behandelt.

Die Flüssigkeit erwärmte sich bedeutend, eine lebhafte Gasentwicklung fand statt. Das Zink wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterliess einen gelben, amorphen Rückstand, der nach dem Extrahiren mit absolutem Alkohol vollständig weiss wird. Nach dem Waschen mit Chloroform oder mit Benzol verblieben farblose Krystalle. Das gebrauchte Benzol schied beim Eindampfen bräunliche, feine Nadeln ab. Leider musste wegen zu geringer Ausbeute von einer weiteren Untersuchung dieses Produktes Abstand genommen werden.

Einwirkung von Chlor auf Kyanmethin.

Kyanmethin (5 Grm.) wurde in Chloroformlösung am Rückflusskühler mit Chlor behandelt.

Der Retorteninhalt erwärmt sich von selbst bis zum Sieden des Chloroforms, während Ströme von Salzsäure entweichen. Zur Beendigung der Reaction wird die Retorte noch etwas im Wasserbade erwärmt, und dann das Chloroform abdestillirt. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit etwas Thierkohle entfärbt. Das ent-

standene farblose Salz sublimirt bei 200° unter Bräunung ohne zu schmelzen, und ist sehr unbeständig.

Elementaranalyse:

I. 0,6766 Grm. lieferten 0,8150 Grm. CO_2 = 0,222 Grm. C = 32,84 pCt. C und 0,3125 Grm. H_2O = 0,0347 Grm. H = 5,13 pCt.

II. 0,3957 Grm. lieferten 0,4775 Grm. CO_2 = 0,1302 Grm. = 32,9 pCt. C und 0,161 Grm. H_2O = 0,018 Grm. H = 4,52 pCt.

III. 0,2290 Grm. gaben 0,4316 Grm. AgCl = 46,62 pCt. Cl.

IV. 0,3687 Grm. lieferten 56,5 Ccm. N bei 13° und 761,5 Mm. Druck = 0,06785 Grm. N = 18,4 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	31,51	32,84	32,90	—	—
H_4	8	3,50	5,13	4,52	—	—
Cl_3	106,5	46,60	—	—	46,62	—
N_3	42	18,38	—	—	—	18,4
	228,5	99,99				

Das Salz hat demnach — wennschon einige analytische Werthe nicht gut stimmen — wahrscheinlich folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_8ClN_3 . Cl_2$$

ist also ein Dichlorid des Monochlorkyanmethins.

Für diese Annahme sprechen auch folgende Thatsachen. Das Salz giebt selbst im Exsiccator schon Chlor ab, ebenso beim Umkrystallisiren aus Wasser und geht im letzten Fall in salzsaures Monochlorkyanmethin $C_6H_8ClN_3 . HCl$ über, wie folgende Analysen des umkrystallisirten Produktes vermuthen lassen.

I. 0,2397 Grm. gaben 0,1011 Grm. H_2O = 0,01123 Grm. H = 4,68 pCt. H.

II. 0,484 Grm. enthielten 0,1781 Grm. Cl = 36,7 pCt.

III. 0,312 Grm. gaben 56,6 Ccm. N bei 14° und 768 Mm. Druck = 0,06818 Grm. = 21,8 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_6	72	37,11	—	—	—
H_9	9	4,64	4,68	—	—
Cl_2	71	36,60	—	36,7	—
N_3	42	21,65	—	—	21,8
	194	100,00			

Das Dichlorid des Monochlorkyanmethins wird in wässriger Lösung von concentrirtem Ammoniak, ähnlich dem Bromkyanmethin, weiss und krystallinisch gefällt.

Dieser Niederschlag, der in kaltem Wasser und in kaltem Benzol sehr schwer löslich ist, wurde abgesaugt, im Vaccum getrocknet, aus heissem Benzol umkrystallisirt und analysirt. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist 159°.

Elementaranalyse:

I. 0,3403 Grm. Subst. lieferten 0,5665 Grm. CO_2 = 0,1545 Grm. C = 45,4 pCt. C und 0,1676 Grm. H_2O = 0,0186 Grm. H = 5,47 pCt. H.

II. 0,1347 Grm. lieferten 31,2 Ccm. N bei 13,5° und 742 Mm. Druck = 0,03647 Grm. N = 27,03 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_6	72	45,71	45,4	—
H_8	8	5,09	5,4	—
Cl	35,5	22,54	—	—
N_3	42	26,66	—	27,03
	157,5	100,00		

Die Krystalle bestanden also aus Monochlorkyanmethin, $C_6H_8ClN_3$ und waren mit den von Al. G. Bayer[1]) beschriebenen identisch.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorkyanmethindichlorid.

Nachdem die Einwirkung des Chlors auf Kyanmethin in der oben beschriebenen Weise stattgefunden hatte, wurde das Chloroform abdestillirt, der weisse Retorteninhalt in Eisessig gelöst, und trockne salpetrige Säure eingeleitet. Es trat geringe Erwärmung und intensiv blutrothe Färbung ein, die indessen beim Erwärmen des Retorteninhaltes in hellgelb überging, und nun entwich während des weiteren Einleitens von salpetriger Säure massenhaft Stickstoff, und die Flüssigkeit erwärmte sich während der Reaction von selbst noch weiter. Die grüne Lösung wird nach Beendigung der Reaction zur Entfernung der überschüssigen gelösten salpetrigen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 176.

Säure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sie fast farblos geworden ist. Lässt man diese Lösung etwa zwei bis drei Wochen im Exsiccator über concentrirter Kalilauge stehen, so scheiden sich farblose Krystalle aus derselben ab, die sich aber in Berührung mit feuchter Luft sofort zersetzen. Sie wurden von der sehr dickflüssigen Mutterlauge rasch abgepresst, über Schwefelsäure noch etwas getrocknet, mit Petroleumäther während des Pulverns gewaschen, auf einem Filter gesammelt und im Exsiccator vom Petroleumäther befreit. Das Salz riecht stark nach Moschus und zeigt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure deutlich die Salpetersäurereaction. Diese Krystalle schmelzen bei 153° unter Bräunung. Die Analyse derselben führte zu der Formel: $C_6H_7ClN_2O(NO_2OH)$. Der Körper ist das salpetersaure Salz der Chloroxybase des Kyanmethins.

Elementaranalyse:

I. 0,5270 Grm. lieferten 0,6400 Grm. CO_2 = 0,1745 Grm. C = 33,12 pCt. C und 0,1950 Grm. H_2O = 0,02166 Grm. H = 4,11 pCt. H.

II. 0,2937 Grm. gaben 0,1953 Grm. AgCl = 16,4 pCt. Cl.

III. 0,4232 Grm. lieferten 67,6 Ccm. N bei 24° und 753 Mm. Druck = 0,0773 Grm. N = 18,26 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_6	72	32,50	33,12	—	—
H_8	8	3,61	4,11	—	—
Cl	35,5	16,03	—	16,4	—
N_3	42	18,96	—	—	18,26
O_4	64	28,89	—	—	—
	221,5	99,99			

Bringt man diese Krystalle oder die essigsaure Mutterlauge derselben in kaltes, destillirtes Wasser, so entsteht sofort eine gelbe, klebrige Masse, die sich in verdünntem heissen Alkohol und in concentrirtem wässrigen Ammoniak leicht löst.

Wird die alkoholische Lösung der flüssigen Base mit Thierkohle entfärbt und in Wasser eingetragen, so erstarrt die entstehende milchige Flüssigkeit nach längerem Verweilen im Exsiccator krystallinisch. Auch die reine alkoho-

lische Lösung erstarrt in demselben nach einiger Zeit und liefert schöne Krystallnadeln. Digerirt man deren wässrige Lösung mit Cyankupfer, so bildet sich ein gelbes Kupfersalz.

Einwirkung von cyansaurem Phenyl auf Kyanmethin.

Der zu den nächsten Versuchen nöthige Cyansäurephenyläther wurde auf folgende Weise dargestellt. In einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche befanden sich 100 Grm. reines Anilin.

Mittels Tropftrichters liess ich langsam unter fortwährendem Schütteln und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 64 Grm. Chlorkohlensäureäther eintropfen. Nach dem Eintragen wurde die Masse noch zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit salzsäurehaltigem Wasser so lange geschüttelt, bis sich ein brauner, fester Körper, der Carbanilidsäureäther, abschied, und dieser mit kaltem destillirten Wasser gut ausgewaschen. Da der Körper schon bei 51° schmilzt, so konnte er nur im Exsiccator unter mehrmaligem, sorgfältigen Pulvern getrocknet werden.

Ich erhielt eine Gesammtausbeute von 82 Grm. Diese wurden mit 100 Grm. Phosphorsäureanhydrid innig gemischt der Destillation unterworfen und gaben so 20 Grm. Cyansäurephenyläther.

6 Grm. des letzteren wurden in Benzol gelöst und mit 5 Grm. trockenem gepulverten Kyanmethin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten schieden sich viele farblose Krystalle ab, die einen vom Kyanmethin verschiedenen Habitus zeigten und den Schmelzpunkt 225° besassen. Sie lösten sich wenig in heissem Benzol, Alkohol und Choroform.

Da diese Nadeln auch unter dem Mikroskop vollständig homogen erschienen, so wurden sie nur abgesaugt, abgepresst, bei 100° und unter dem Exsiccator getrocknet und zu folgenden Analysen benutzt:

Elementaranalyse:

I. 0,2103 Grm. Subst. lieferten 0,4982 Grm. CO_2 = 0,1359 Grm. C = 64,60 pCt. C und 0,1225 Grm. H_2O = 0,01361 Grm. H = 6,4 pCt. H

II. 0,1545 Grm. Subst. gaben 31 Ccm. N bei 18° und 756 Mm. Druck = 0,03628 Grm. = 23,4 pCt. N.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{13}	156	64,46	64,6	—
H_{14}	14	5,78	6,4	—
N_4	56	23,14	—	23,4
O	16	6,61	—	—
	242	99,99		

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass Kyanmethin und cyansaures Phenyl sich direct vereinigt haben. Aehnlich, wie aus cyansaurem Phenyl und Ammoniak Phenylharnstoff $\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ entsteht, so bildet sich hier aus dem Cyansäurephenyläther und Kyanmethin $C_6H_7N_2.NH_2$ ein Phenylharnstoff, in dem ein Wasserstoffatom durch den Atomcomplex $C_6H_7N_2$ ersetzt ist. Die Constitutionsformel dieses Körpers dürfte demnach folgende sein:

$$\left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\H\\C_6H_7N_2\end{matrix}\right\}N.$$

Man kann diese Verbindung als Carbanilidokyanmethin bezeichnen.

Wird diese Verbindung in salzsaurer Lösung mit Brom geschüttelt, so fällt, ähnlich wie bei der Darstellung von Bromkyanmethin, ein gelber amorpher Körper aus, der mittelst schwefliger Säure vom überschüssigen Brom befreit wurde und nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und nach Entfärbung mit Thierkohle zu folgenden Analysen diente. Das Produkt schmilzt bei 238° unter Bräunung.

Elementaranalyse:

I. 0,199 Grm. Substanz lieferten 0,2860 Grm. CO_2 = 0,078 Grm. C = 39,1 pCt. C. Die Bestimmung des H verunglückte.

II. 0,1551 Grm. Substanz lieferten 18,8 Ccm. N bei 23,5° und 757 Mm. Druck = 0,02164 Grm. N = 13,95 pCt. N.

III. 0,1670 Grm. Substanz lieferten 0,1605 Grm. AgBr, entsprech. 40 pCt. Br.

Formel.	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	39,00	39,1	—	—
H_{12}	12	3,00	—	—	—
N_4	56	14,00	—	13,95	—
Br_2	160	40,00	—	—	40,0
O	16	4,00	—	—	—
	400	100,00			

Der Körper ist also ein Dibromderivat des vorigen und hat die Zusammensetzung: $C_{13}H_{12}N_4Br_2O$.

Sind nun die beiden in das Carbanilidokyanmethin eingetretenen Atome Brom im Kyanmethinradical oder im Phenyl substituirt? Um das zu erörtern, suchte ich zuerst über die Constitution des Ausgangsmaterials etwas Näheres zu erfahren. Ich schloss deshalb das Carbanilidokyanmethin, um es in seine Bestandtheile zu spalten, mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte drei Stunden lang auf 180°—200°. Beim Oeffnen des Rohres war Druck vorhanden, und in der Flüssigkeit beobachtete ich eine gleichmässige Entwicklung von Kohlensäure. Ausserdem enthielt die Flüssigkeit viel salzsaures Anilin, welches durch die Chlorkalkreaction deutlich nachgewiesen wurde. Offenbar war also die Zersetzung entsprechend folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\left.\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ H \\ C_6H_7N_2 \end{matrix}\right\} N + 2HCl + H_2O = CO_2 + C_6H_9N_3.HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Es kann sich also ausser Anilin und Kohlensäure nur noch Kyanmethin gebildet haben.

Einwirkung von Cyansäurephenyläther auf Bromkyanmethin.

7,5 Grm. frisch gefälltes, im Exsiccator und im Luftbad bei 100° gut getrocknetes Monobromkyanmethin wurden in eine trockne Kochflasche gebracht und auf dasselbe

4,5 Grm. in Benzol gelöstes cyansaures Phenyl filtrirt. Beides wurde unter fleissigem Umschütteln eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die filzigen Krystalle abgesaugt und mit kaltem Benzol gewaschen. Sie zeigten aber nach dem Trocknen keinen constanten Schmelzpunkt und wurden deshalb, da ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisiren nicht gefunden werden konnte, drei Mal mit heissem absoluten Alkohol extrahirt. Die ungelöst zurückbleibenden Nadeln schmolzen bei 190°. Beim Schmelzen bildeten sich Blasen und die Substanz färbte sich gelb. Aus dem Alkohol krystallisirte zweierlei aus, denn diese Krystalle zeigten keinen constanten Schmelzpunkt (bei 182° theilweise, bei 206° erst vollständige Schmelzung). Der Analyse wurde der in absolutem Alkohol ungelöst gebliebene Theil der Krystalle unterworfen.

Elementaranalyse:

I. 0,2105 Grm. Subst. lieferten 0,3700 Grm. CO_2 = 0,1009 Grm. C = 47,98 pCt. C und 0,0885 Grm. H_2O = 0,0098 Grm. H = 4,65 pCt. H.

II. 0,2470 Grm. Substanz lieferten 34,8 Ccm. N bei 9° und 767 Mm. Druck = 0,0427 Grm. N = 17,3 pCt. N.

III. 0,3515 Grm. Substanz lieferten 0,2042 Grm. AgBr, entsprech, 24,72 pCt. Br.

Formel.		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{13}	156	48,60	47,98	—	—
H_{13}	13	4,05	4,65	—	—
N_4	56	17,44	—	17,3	—
Br	80	24,92	—	—	24,72
O	16	4,98	—	—	—
	321	99,99			

Wenn auch diese Analyse zeigt, dass der Körper wegen der Unmöglichkeit, ihn umkrystallisiren zu können, noch nicht ganz rein war, so ergiebt sich aus derselben doch, dass nur Carbanilidobromkyanmethin:

$$C_6H_3BrN_3.C_7H_5NO = \left.\begin{matrix} CONH.C_6H_5 \\ H \\ C_6H_3BrN_2 \end{matrix}\right\} N$$

bei obigem Processe entstanden sein kann. Was entsteht, wenn diese Base mit Brom weiter behandelt wird, das oben beschriebene Dibromcarbanilidokyanmethin oder eine isomere Verbindung? Um diese Frage zu lösen, wurde Carbanilidobromkyanmethin in heisser concentrirter Salzsäure gelöst (in verdünnter ist es zu schwer löslich). Beim Erkalten trübt sich diese Lösung, deshalb wurde zu der noch warmen Lösung unter Umrühren Brom in kleinen Portionen gefügt, welches heftig einwirkte. Da ich fand, dass wässrige schweflige Säure, statt das überschüssige Brom zu entfernen, einen weissen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Niederschlag erzeugte, so wurde das Brom nur durch Erhitzen über freiem Feuer entfernt. Es verblieb eine gelbliche, beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit und ein amorpher, dem Polybromkyanmethin ähnlicher Körper, dem aber selbst durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure kein Brom entzogen werden konnte. In heissem Eisessig löste sich der Körper nur wenig und gab, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, schon in der Kälte Brom ab, indem er sich löste. Die wenigen Krystalle, welche aus Eisessig erhalten wurden, schmolzen unter Zersetzung bei 257°, sind also kein Dibromcarbanilidokyanmethin, wie auch aus folgenden, allerdings wegen Mangel an Substanz ungenauen Analysen hervorgeht.

I. 0,0786 Grm. Subst. lieferten 0,0985 Grm. CO_2 = 0,0268 Grm. C = 34,0 pCt. C und 0,0315 Grm. H_2O = 0,0035 Grm. H = 4,00 pCt. H.

II. 0,146 Grm. gaben 0,1672 Grm. AgBr = 48,7 pCt. Br.

Ein Dibromcarbanilidobromkyanmethin, $C_{13}H_{11}N_4Br_3O$, würde 32,56 pCt. C, 2,3 pCt. H und 50,1 pCt. Br enthalten.

Diese Bromderivate des Carbanilidokyanmethins sind ein gutes Beispiel dafür, wie die Natur chemischer Verbindungen durch den Einfluss der Wasserstoff substituirenden Stoffe verändert wird, hier in's Besondere, wie durch den successiven Eintritt von Brom die Löslichkeit immer mehr und mehr verringert wird.

Wie Chlorkohlensäureäther aus Kyanäthin Carboxäthylkyanäthin[1]) erzeugt, und wie dieses mit Anilin zu Carb-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 116.

anilidokyanäthin zusammentritt, so entsteht auch aus Kyanmethin und Chlorkohlensäureäther ein ähnliches Produkt; dasselbe liefert mit Anilin warzenförmige, in heissem Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Aus Kyanmethin und nascirender Ameisensäure hoffte ich eine Isocyanverbindung: $(C_6H_7N_2)NC$ zu erhalten. Ich löste zu diesem Zwecke Kyanmethin in alkoholischer Kalilauge und liess am Rückflusskühler Chloroform zufliessen. Nachdem ich das Gemisch $1^1/_2$ Tage auf dem Wasserbade erhitzt hatte, wurde das ausgeschiedene Chlorkalium und Cyankalium abfiltrirt. Die Mutterlauge hinterliess nach dem Eindunsten bräunliche Krystalle vom Schmelzpunkt 180°, also enthielt dieselbe viel unverändertes Kyanmethin. Es scheint nur ein sehr kleiner Theil des Kyanmethins verändert worden zu sein. Für eine Zersetzung spricht wenigstens der nach dem Abdestilliren des Alkohols auftretende penetrante Geruch nach Isocyanverbindungen, der während eines Controlversuches bei Zersetzung von Chloroform durch alkoholisches Kali nicht auftrat.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromkyanmethin.

10 Grm. frisch dargestelltes Zinkmethyl wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Bromkyanmethin in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen und drei Stunden lang im Oelbade auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich unter einigem Druck ein farbloses, brennbares, wenig nach Zinkmethyl riechendes Gas, vielleicht Methylamin. Die überstehende farblose Flüssigkeit, unzersetztes Zinkmethyl, wurde in Kohlensäureatmosphäre abgegossen, und die Krystalle, die in Wasser schwer löslich waren, gewaschen und auf einem Filter gesammelt. Das Waschwasser enthielt viel Brom. Nach dem Extrahiren mit heissem, absolutem Alkohol hinterblieb ein weisses, körniges Pulver. Aus dem Alkohol schieden sich farblose, rhombische, schön ausgebildete Krystalle ab, die aus dem Brachypinakoid und Makrodoma bestanden. Sie erwiesen sich als sehr bromhaltig und zeigten den Schmelzpunkt 120°. Ich konnte nur wenige

Bestimmungen[1]) ausführen, aber keine Formel daraus ableiten.

Einfluss des Druckes auf die Entstehung von Kyanmethin.

Die Bildung des Kyanmethins ist jedenfalls nicht ein einfacher, chemischer Process, sondern besteht aus einer Reihe von aufeinander folgenden Vorgängen. Daher ist es erklärlich, dass man wechselnde Ausbeuten bekommt, dass es nicht möglich ist, eine bestimmte Zersetzungsgleichung aufzustellen, und dass während der Operation sehr viel auf den im Apparate herrschenden Druck, oder, mit anderen Worten, auf die Schnelligkeit ankommt, mit welcher die Umsetzung erfolgt.

Um den Einfluss des Druckes auf die Reaction zu studiren, erhitzte ich 120 Grm. reines Acetonitril und 15 Grm. Natrium in einem Autoclaven mit Manometer auf 130°. Bei dieser Temperatur herrschte in dem Apparate ein Druck von 11 Atmosphären. Beim Oeffnen zeigte sich, dass Alles zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt war. Diese wurde in destillirtem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtriren auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die so erzeugten farblosen Prismen entwickelten mit Alkohol und Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigäther, zeigten auch mit Eisenchlorid Essigsäurereaction und gaben in concentrirter Lösung mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und zu einer Silberbestimmung benutzt wurde. Beim Trocknen war eine geringe Bräunung eingetreten.

Analyse:

0,162 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,107 Grm. metallisches Silber, entsprechend 66,0 pCt. Ag.

Essigsaures Silber enthält 64,7 pCt. Ag.

---

[1]) Analysen:

I. 0,2511 Grm. Subst. lieferten 0,3110 Grm. CO_2 = 0,0848 Grm. C = 33,38 pCt. C und 0,1183 Grm. H_2O = 0,01314 Grm. H = 5,23 pCt. H.

II. 0,2895 Grm. Substanz gaben 50,6 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Druck = 0,0594 Grm. N = 20,53 pCt. N.

III. 0,607 Grm. Subst. erzeugten 0,384 Grm. AgBr = 26,92 pCt. Br.

Die beim Trocknen eingetretene Bräunung der Substanz erklärt den etwas grösseren Silbergehalt derselben.

Das Produkt war also wesentlich essigsaures Natron, welches sich vielleicht durch Mitwirkung der im Apparate sich findenden Feuchtigkeit gebildet hatte. Ich änderte deshalb obigen Versuch dahin ab, dass der Apparat zuvor mit trockner Kohlensäure gefüllt und längere Zeit, 6 Stunden ungefähr, auf 120° bis 130° erhitzt wurde. Auch hierbei war kein Kyanmethin gebildet worden. Es wäre noch der Fall denkbar gewesen, dass das Natrium bei der Darstellung nur den nöthigen Druck durch theilweise Zersetzung des Cyanmethyls erzeugte, und dass durch diesen und durch die gleichzeitige Temperaturerhöhung eine Polymerisirung des noch unzersetzten Acetonitrils bewirkt würde. Längeres Erhitzen des Nitrils allein im geschlossenen Rohre auf 100°, auf 150° und auf 200° ergab jedoch ein negatives Resultat.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass Druck und Temperaturerhöhung allein nicht die Ursache der Bildung von Kyanmethin sein können, dass vielmehr Natrium dazu nöthig ist. Der herrschende Druck beeinflusst aber die Ausbeute, und war dieselbe am grössten bei einem Gesammtdruck von 950 bis 1000 Mm. Quecksilber. Bei höherem Drucke, im Autoclaven z. B., wirkt das Natrium, wie Versuche bei der Darstellung des Kyanäthins vermuthen lassen, nicht polymerisirend, sondern substituirend auf das Cyanmethyl ein. Wahrscheinlich wirkt dann das Natrium entsprechend folgender Gleichung: $2CH_3.CN + 2Na = CH_2NaCN + NaCN + CH_4$.

Aus Acetonitril und Natrium bildet sich also ein Cyanmethyl, in dem ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist, ferner Cyannatrium und Methan. Das letztere bildet sich auch bei der Darstellung des Kyanmethins, wie eingangs nachgewiesen wurde. Löst man nun den Inhalt des Autoclaven in Wasser, so zerfällt die obige, sehr unbeständige Verbindung wieder. Acetonitril wird regenerirt, gemäss der Formel: $CH_2Na.CN + H_2O = CH_3.CN + NaOH$, und Natronlauge bildet sich; beide setzen sich um in essigsaures

Natron und Ammoniak nach der Gleichung: $CH_3.CN + NaOH + H_2O = CH_3.COONa + NH_3$.

Der Geruch nach Ammoniak war bei dem Eindampfen der Lösung aus dem Autoclaven deutlich bemerkbar und tritt auch bei der Darstellung des Kyanmethins auf. Hieraus kann man schliessen, dass bei der Entstehung von Kyanmethin ein, wenn auch nur kleiner, Theil der Reaction in obigem Sinne verläuft.

Die Resultate vorstehender Arbeit lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen:

I. Das Kyanmethin enthält, wie das Kyanäthin, ein Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen als Amid verbunden, wie sein Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen cyansaures Phenyl beweist.

II. Bromkyanmethin bildet sich schon durch Schütteln der Kyanmethinlösung mit Brom, Bromkyanäthin[1]) bedarf zu seiner Entstehung einige Stunden dauerndes Erhitzen von Kyanäthin und Brom im geschlossenen Rohre.

III. Im Bromkyanmethin ist das Brom sehr fest gebunden[2]), im Bromkyanäthin leicht durch andere Radicale ersetzbar.

IV. Kyanmethin liefert mit Chlor ein Chlorkyanmethindichlorid, Kyanäthin bei gleicher Behandlung Trichlorkyanäthin.[3])

V. Werden beide Chlorverbindungen mit salpetriger Säure in gleicher Weise behandelt, so liefert Chlorkyanmethindichlorid das salpetersaure Salz einer Monochloroxybase des Kyanmethins, Trichlorkyanäthin die diesem entsprechende Trichloroxybase.

Hieraus darf gefolgert werden, dass die chemische Constitution des Kyanmethins von der des Kyanäthins verschieden ist.

Diese Verschiedenheit von Kyanmethin und Kyanäthin

---

[1]) C. Riess, dies. Journ. [2] **30**, 146.
[2]) Vergl. E. v. Meyer, das. [2] **26**, 357.
[3]) C. Riess, a. a. O. S. 162.

zeigt auf's Neue, wie trügerisch Analogieschlüsse sein können; man ersieht daraus, dass aus gleicher Entstehungsweise nicht immer gleiches Verhalten und gleichartige Constitution gefolgert werden dürfen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, December 1884.

Ueber Meta-Nitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure;

von

Carl Beyer.

Zu denjenigen Säuren, welche wegen ihrer Beziehungen zur Indigogruppe das besondere Interesse des Chemikers verdienen, der O-Nitro- und Amido-Phenylessigsäure, -Zimmtsäure, -Benzoylcarbonsäure etc. dürfte auch die bisher noch nicht dargestellte O-Nitro- und Amidomandelsäure zu zählen sein; wird ja bekanntlich das Dioxindol als das innere Anhydrid dieser letzteren Säure angesprochen, freilich ohne dass für diese Annahme ein directer experimenteller Beweis vorläge.

Diesen Beweis zu erbringen, wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche angestellt, die, wenn sie auch das angestrebte Ziel nicht erreichten, doch einiges Interesse darbieten dürften.

Die Mandelsäure selbst lässt sich nicht nitriren. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie nach Liebig[1]) zu Benzaldehyd und Kohlensäure, durch verdünnte nach Zincke und Hunnäus[2]) zu Benzoylcarbonsäure oxydirt. Es wurde deshalb zunächst versucht, durch Nitriren des vielleicht gegen Salpetersäure widerstandsfähigeren Mandelsäureäthyläthers zu einer Nitromandelsäure zu gelangen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **18**, 321.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1488.

Zur Darstellung dieses Aethers und anderer Derivate der Mandelsäure habe ich mich mit Vortheil einer von Pinner und Klein[1]) unlängst aufgefundenen Reaction bedient. Wird nach diesen Forschern trockenes Salzsäuregas in ein trocknes Gemisch gleicher Moleküle Säurenitril und Alkohol eingeleitet, so entsteht ein basischer Körper, der als der Aether einer Säure aufgefasst werden kann, deren Carbonylsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist:

$$R.CN + C_2H_5OH + HCl = R.C(NH)OC_2H_5.HCl$$

Dieser sogenannte Imidoäther wäre nun ein Analogon der Amidine $R.C(NH)NH_2$ und der Imidchloride von Wallach $R.C(NH)Cl$, die ebenfalls als Derivate hypothetischer Imidosäuren $R.C(NH)OH$ anzusprechen sind. Schon durch Wasser werden die Imidoäther leicht und glatt in Derivate der entsprechenden Carbonsäuren übergeführt.[2])

Salzsaurer Phenyloxyacet-Imidoäther.

Wie ich schon in einer vorläufigen Mittheilung in diesem Journal (Band 28, S. 190) mittheilen konnte, lässt sich die geschilderte Reaction auch auf das Nitril der Mandelsäure d.i. die Blausäureverbindung des Benzaldehyds $C_6H_5CH(OH)CN$ anwenden.

Zur Darstellung derselben bediente ich mich der von Urech[3]) angegebenen Methode, deren Prinzip die Anwendung von nascirender Blausäure ist, und die von Spiegel[4]) sowie von Tiemann[5]) mit Vortheil wieder angewandt worden ist.

Ein Mol. Cyankalium wurde mit Wasser befeuchtet

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1890; **11**, 4, 764, 1475, 1825 u. s. w.

[2]) Der Entdeckung von Pinner u. Klein voraus geht eine von Beckurts u. Otto (Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1590) gemachte Mittheilung, wonach man von den Nitrilen in der Weise zu den zugehörigen Säureäthern gelangen könne, indem man in das Gemisch des Nitrils mit dem betr. Alkohol Salzsäuregas leite und das Produkt in Wasser giesse, der gesuchte Aether scheide sich dabei aus.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **164**, 258.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 235, 249.

[5]) Das. S. 1965.

und mit einem Mol. in Aether gelösten Benzaldehyd überschichtet, und nun tropfenweise unter Abkühlen Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht in der zur Zersetzung des Cyankaliums erforderlichen Menge zufliessen gelassen. Nach Beendigung der Reaction, die man durch stetes Umschütteln unterstützt hat, trennt man die obere, roth gefärbte, ätherische Schicht von der unteren, wässrigen und der Salzmasse. Die erstere enthält das gebildete Cyanhydrin, welches nach dem Verdunsten des Aethers als braunrothes Oel zurückbleibt.

Zur weiteren Verarbeitung kann übrigens sofort die ätherische Lösung benutzt werden. Fügt man zu derselben die moleculare Menge absoluten Alkohols und leitet unter Abkühlen trockne Salzsäure ein, so beginnt bald die Abscheidung von weissen Nädelchen, die sich bald derart vermehren, dass das Ganze zu einem Kuchen erstarrt. Der ausfallende Körper ist der neue Imido-Aether.

Die Ausbeute ist eine gute; aus 100 Gramm Benzaldehyd erhielt ich stets 80 Gramm der neuen Verbindung. — Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)CN + C_2H_5OH + HCl =$$
$$C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5 . HCl.$$

Zur Reinigung wird die Masse mehrmals mit Aether gewaschen und über Kalilauge und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt der so behandelten Substanz liegt bei 120°. Zur Analyse wird der salzsaure Aether derart gereinigt, dass in die ätherische Lösung des unten beschriebenen freien Aethers trocknes Salzsäuregas geleitet wurde. Die ausfallenden Nadeln wurden wie oben gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt nun bei 124°—125°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0,2859 Grm. Substanz gaben 0,1754 Grm. H_2O und 0,5790 Grm. CO_2.

2) 0,2435 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. N bei 25° und 756 Mm. Druck.

3) 1,0050 Grm. Substanz gaben 0,6858 Grm. AgCl = 0,1696 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_5CH.(OH)C.NH.OC_2H_5.HCl$			Gefunden.		
			1.	2.	4.
C_{10} = 120	= 55,68 %		55,23	—	—
H_{14} = 14	= 6,50 „		6,82	—	—
N = 14	= 6,50 „		—	6,74	—
O_2 = 32	= 14,85 „		—	—	—
Cl = 35,5	= 16,47 „		—	—	16,87
215,5	100,00				

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der salzsaure Aether unlöslich. Nur in heissem Alkohol löst er sich ziemlich leicht, krystallisirt aber daraus schlecht. Mit Wasser, in dem er sich anfangs zur klaren Flüssigkeit löst, zersetzt er sich sehr bald, ebenfalls mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre, vor der er sorgfältig bewahrt werden muss. Die Zersetzung erfolgt in der unten beschriebenen Weise. Etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, lässt der salzsaure Imidoäther eine Gasentwicklung bemerken. Wird das Salz im Oelbad kurze Zeit auf 140° erhitzt und das entweichende Gas in eine mit einer Kältemischung umgebene Vorlage geleitet, so condensirt es sich in letzterer zu einer wasserklaren beweglichen Flüssigkeit, die an ihrem niedern Siedepunkte und dem grünen Flammensaum beim Verbrennen als Chloräthyl erkannt wird. Der Rückstand wurde aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, woraus er in kleinen rhombischen Täfelchen sich abschied. In seinem weiteren Verhalten erwies er sich als das Mandelsäureamid. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5.HCl = C_6H_5CH(OH)CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Das Mandelsäureamid

zeigte in den oben beschriebenen Täfelchen den Schmelzpunkt 132° und erwies sich auch sonst als vollkommen identisch mit dem aus dem unten beschriebenen Mandelsäureäther erhaltenen Amid. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen.

0,4908 Grm. Substanz gaben 41,2 Ccm. feuchten N bei 21° und 753 Mm. Druck.

Berechn. für $C_6H_5CH(OH)CONH_2$.	Gefunden.
9,27 %	9,46 %

Zur weiteren Prüfung wurde das Amid mit wässriger Salzsäure von 1,15 sp. Gew. gekocht und damit auf dem Wasserbad eingedampft; die resultirende Salzmasse wurde mit Aether extrahirt, der Rückstand erwies sich als reines Chlorammonium. Der Aetherauszug wurde verdunsten gelassen, und die hinterbleibenden Krystalle aus heissem Benzol unkrystallisirt und so als feine Nadeln vom Schmelzpunkt 118° erhalten. In Wasser lösen sich dieselben leicht mit stark saurer Reaction. Ich hatte hier also die Mandelsäure vor mir, deren Schmelzpunkt Müller[1]) zu 115°, Claisen[2]) zu 117°—118° angiebt.

Meine Angaben über das Mandelsäureamid stehen vollkommen in Uebereinstimmung mit denen von Zinin[3]), während Tiemann[4]) Nadeln als Krystallform und 190° als Schmelzpunkt des Amids angiebt. Tiemann hat sein Amid durch Digestion von starker Salzsäure mit dem Cyanhydrin des Benzaldehyd erhalten. Da die angeführte Analyse genau auf das Amid der Mandelsäure stimmt, so hat wohl, worauf auch der hohe Schmelzpunkt deutet, ein Polymerisationsprodukt vorgelegen.

Zinin (a. a. O.) erhielt übrigens auf ähnliche Weise wie Tiemann ein Polymerisationsprodukt von der Zusammensetzung $(C_6H_5CHO)_2HCN$ und dem Schmelzpunkt 195° (!), worauf allerdings die Tiemann'sche Analyse nicht stimmt. Mit Wasser auf 180° erhitzt, zerfällt der Zinin'sche Körper glatt in Mandelsäureamid und Benzaldehyd.

Der freie Phenyl-oxyacet-Imidoäther, $C_6H_5CH(OH)C.NH.OC_2H_5$.

Aus der salzsauren Verbindung des Imidoäthers lässt sich der freie Aether in der Weise gewinnen, dass man

[1]) Jahresber. d. Chem. 1873, S. 625.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 847.
[3]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 711.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1967.

erstere in kleinen Portionen in concentrirte mit Aether überschichtete Kalilauge, die von aussen mit einer Kältemischung gekühlt wird, einträgt. Nach dem jeweiligen Eintragen wird kräftig mit dem Aether durchgeschüttelt, um den gebildeten freien Imido-Aether sofort der Kalilauge zu entziehen. Die von der Lauge getrennte Aetherlösung wird unter der Luftpumpe abdunsten gelassen. Es hinterbleibt eine weisse, nur stellenweise etwas gelb gefärbte Krystallmasse: stern- oder rosettartig gruppirte lange Nadeln, die in Aether, Alkohol, Benzol ausserordentlich leicht löslich sind. Sie wurden aus Petroläther, der sie in der Hitze leicht löst, umkrystallisirt und als ein Gewirr langer weisser Nädelchen von Schmelzpunkt 71°—72° erhalten. An der Luft färbt sich die Substanz sehr rasch von lichtfleischfarben bis dunkelbraun, dabei unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe sich zersetzend.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigt die Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH(OH)C.(NH)OC_2H_5.$$

0,3696 Grm. Substanz gaben 26 Ccm. feuchten N bei 19° und 755 Mm. Druck = 0,0297 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_5CH(OH)C(NH)OC_2H_5$.	Gefunden.
7,82 %	8,03 %

Die beschriebenen Körper auf andere Reactionen hin zu untersuchen habe ich unterlassen, da das nähere Studium derselben in das Arbeitsgebiet des Herrn Professor Pinner eingreifen würde. Ich habe nur noch die Einwirkung des Ammoniaks auf den salzsauren Imidoäther geprüft und dabei ein schön krystallisirendes Amidin (s. u.) erhalten.

Salzsaures Phenyloxyacetamidin, $C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2.HCl$.

Wird der salzsaure Imidoäther in Alkohol gelöst und nun mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so beginnt schon nach einigem Stehen in der Kälte Abscheiden von Krystallen. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad und dampft alsdann bis auf einen kleinen Rest ein. Die roth gefärbte Lösung wird mit

Aether versetzt, der den neuen Körper krystallinisch niederschlägt. Die Krystalle werden mehrmals mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst, die wässrige Lösung nochmals mit Aether, in welchen nun alle färbenden Substanzen übergehen, ausgeschüttelt und zur Krystallisation über Schwefelsäure gebracht; es resultiren schöne grosse farblose Prismen, die bei 213°—214° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen, aber schon früher zusammensintern.

Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH.(OH)C(NH)OC_2H_5HCl + NH_3 =$$
$$C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2HCl + C_2H_5OH.$$

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

1) 0,3236 Grm. Substanz gaben 0,1879 Grm. H_2O und 0,6125 Grm. CO_2.

2) 0,4995 Grm. Substanz gaben 65,6 Ccm. feuchten N bei 20° und 754 Mm. Druck = 0,07445 Grm. N.

3) 0,5266 Grm. Substanz gaben 0,4126 Grm. AgCl = 0,10207 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_5CH(OH)C(NH)NH_2HCl$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_8 = 96	=	51,47 %	51,61	—	—
H_{11} = 11	=	5,90 „	6,45	—	—
N_2 = 28	=	15,01 „	—	14,90	—
O = 16	=	8,58 „	—	—	—
Cl = 35,5	=	19,03 „	—	—	19,38
186,5		100,00			

Das freie Amidin,
$C_6H_5CH.(OH)C(NH)NH_2$.

Wird das salzsaure Amidin — wie bei der Darstellung des freien Imidoäthers angegeben — in mit Aether überschichtete starke Kalilauge eingetragen und dabei stets kräftig umgeschüttelt, so hinterlässt die abgehobene und filtrirte Aetherlösung nach dem Abdunsten weisse federartig gruppirte Nadeln von narcotischem Geruch. Das neue Amidin zeigte den Schmelzpunkt 110°, ist leicht löslich in Wasser (mit stark alkalischer Reaction) und in Alkohol, schwer in Aether, Benzol u. dergl. Da sich der Körper als ungemein

veränderlich erwies, so wurde auf seine Analyse verzichtet. — Mit Anilin liefert der salzsaure Imidoäther in analoger Weise ein phenylirtes Amidin.

Mandelsäureäthyläther, $C_6H_5CH(OH)COOC_2H_5$.

In Wasser löst sich der salzsaure Phenyloxyacetimidoäther zunächst zu einer klaren Flüssigkeit; nach wenigen Augenblicken aber nimmt dieselbe ein milchiges Aussehen an, und beim Schütteln sinkt ein farbloses schweres Oel zu Boden. Dieses Oel, welches mit Aether auszuschütteln ist, giebt sich in seinem Verhalten als Mandelsäureäthyläther zu erkennen. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O = C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Das Chlorammonium lässt sich in der wässrigen Lösung nachweisen. Die Umsetzung erfolgt in den berechneten Gewichtsverhältnissen und ist daher mit Vortheil zur Darstellung des Mandelsäureäthers zu verwerthen. Der Mandelsäure-Aethyläther stellt, so erhalten, ein schweres, farbloses lichtbrechendes Liquidum dar, welches rein nach Jasmin riecht. Bei der Destillation geht der grösste Theil bei 253°—255° über. Der im Kölbchen zurückgebliebene kleine Antheil bräunt sich, bei steigendem Thermometer unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe. Der Aether erstarrt in einer Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse, die sich indessen bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,4868 Grm. Subst. gaben 0,3015 Grm. H_2O u. 1,1810 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5$.		Gefunden.
C =	66,67 %	66,17 %
H_{12} =	6,67 „	6,68 „
O_3 =	26,67 „	—
	100,01	

Entgegengesetzt den vorstehenden Angaben beschreiben Nacquet und Luguinin[1]) den Mandelsäureäthyläther als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 300.

krystallinischen Körper von Schmelzpunkt 75°. Sie hatten ihn durch Einwirkung von Jodäthyl auf mandelsaures Silber erhalten.

Um nun bestimmt den von mir dargestellten Körper als Mandelsäureäther zu identificiren, wurde ein Theil desselben, mit starkem wässrigem Ammoniak versetzt, einige Zeit stehen gelassen. Alsbald war er zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte sich so in Krystallform und Schmelzpunkt als vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Mandelsäureamid. Durch Ueberführen in die bei 118° schmelzende Mandelsäure wurde es ebenfalls als solches erkannt.

Auf mannigfach modificirte Weise wurde der Versuch gemacht, diesen Mandelsäureäther zu nitriren, um in oben erläuterter Absicht eine Nitrosäure zu erhalten.

In der That löst sich der Aether in starker Salpetersäure unter Erwärmung klar auf. Die Temperatur steigt bis 40° und hält sich längere Zeit auf dieser Höhe. Später wird es nöthig abzukühlen, denn bei steigendem Thermometer lässt sich Kohlensäure als Zeichen einer unerwünschten Oxydation in den entweichenden Dämpfen nachweisen. Nach einigem Stehen wird das Nitrirungsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein grünlich gefärbtes Oel abscheidet. Dieses — der fragliche Nitromandelsäureäther — wurde in der Wärme in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung angesäuert. Gelbe Flocken fielen nieder, die zwar die Eigenschaften einer Säure zeigten, aus welchen indessen vergeblich ein genau charakterisirtes Individuum zu isoliren versucht wurde.

Zur Darstellung der Orthonitromandelsäure wurde nunmehr derselbe Weg eingeschlagen, der mich vom Benzaldehyd mit so grosser Leichtigkeit — wie ich eben schilderte — zu Derivaten der Mandelsäure führte: es wurde versucht, vom Orthonitrobenzaldehyd aus, durch die den oben beschriebenen Körpern analogen Zwischenglieder zur erwähnten Orthonitrosäure zu gelangen. Den Orthonitrobenzaldehyd

stellte ich mir theils selbst dar durch Oxydation von Orthonitrozimmtsäure nach der Methode von A. Einhorn[1]), theils wurde er mir von den Höchster Farbwerken, durch Hrn. Prof. Dr. Laubenheimer, in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.

Leider musste ich meine Versuche, nachdem sie mich auch in mehrfach abgeänderter Form nicht zum Ziele geführt hatten, der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials halber abbrechen.

Mehr Erfolg hatte ich, als ich den leichter zugänglichen Metanitrobenzaldehyd der Reaction von Pinner und Klein unterwarf. Ich erhielt so den beschriebenen ganz analoge Körper, nur sind die Ausbeuten viel schlechter, durch die unangenehme Neigung der neuen Verbindungen leicht zu verharzen.

Salzsaurer m-Nitro-Phenyloxyacet-Imidoäther,

$$C_6H_4\begin{cases}CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl\\NO_2\end{cases}.$$

Der als Ausgangsmaterial dienende Metanitrobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Friedländer und Henriques[2]) durch Eintragen von Benzaldehyd in eine kalt gehaltene Lösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure dargestellt und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirt.

Das Cyanhydrin des Metanitrobenzaldehyd.

Zur Darstellung desselben wurden die der folgenden Gleichung entsprechenden Gewichtsmengen der Reagentien angewandt:

$$C_6H_4(NO_2)CHO + KCN + HCl =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.CN + KCl.$$

Das in einem Kolben befindliche Cyankalium wurde mit Wasser befeuchtet, darauf mit der ätherischen Lösung des

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 119.
[2]) Das. 14, 2802.

Nitrobenzaldehyd überschichtet, und nun tropfenweise aus einem in eine Spitze auslaufenden Scheidetrichter die Salzsäure (1,15 spec. Gew.) hinzugebracht. Während der Operation, die sehr langsam vorzunehmen ist (1 Tropfen HCl pro Secunde), kühlt man den Kolben durch Eiswasser und schüttelt sehr gut um.

Die abgehobene und filtrirte, rothgefärbte Aetherlösung enthält das gebildete Cyanhydrin, welches nach dem Verdunsten des Aethers als zähflüssiges braunrothes, stark nach Blausäure riechendes Oel zurückbleibt. Selbst nach längerem Stehen im Exsiccator zeigte es keine Neigung zum Erstarren. Auf die Feststellung des Siedepunktes wurde verzichtet.

Salzsaure Imidverbindung.

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Wird die ätherische Lösung des Cyanhydrins mit der einem Molekül entsprechenden Menge absoluten Alkohols versetzt und nun unter Kühlen mit Eis trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so setzt sich allmählich ein dunkelroth gefärbtes, bald festwerdendes Oel zu Boden, und an den Wandungen des Kolbens setzt sich eine gelbe Krystallkruste an. Wird keine Salzsäure mehr absorbirt, so unterbricht man die Operation.

Der feste Inhalt des Kolbens, der mechanisch entfernt werden muss, ist der salzsaure Imidäther von obiger Formel, d. h. er kann als Aether einer Nitromandelsäure aufgefasst werden, deren Carbonylsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist. Die Reaction erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.CN + C_2H_5.OH + HCl =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Die Rohausbeute beträgt 30—66 % des angewandten Nitrobenzaldehyds. Durch welche Umstände diese Schwankungen bedingt sind, habe ich selbst bei sehr gleichmässigem Arbeiten nicht ermitteln können. Der Körper, so wie er vorliegt, ist noch mit Harz verunreinigt. Um ihn rein darzustellen, trägt man ihn in kleinen Portionen in mit Aether

überschichtete concentrirte Kalilauge ein und schüttelt jedesmal kräftig um. In den Aether geht nun der freie Imidäther (s. unten) über. Die filtrirte Aetherlösung wird, wenn sie noch gefärbt sein sollte, mit Thierkohle behandelt, und nun trocknes Salzsäuregas eingeleitet. War die Lösung nicht zu concentrirt, so fiel die salzsaure Verbindung in weissen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen nieder; aus concentrirter Lösung setzt sie sich als Kruste an den Wandungen an. Der Schmelzpunkt der mit Aether gewaschenen und über Kalilauge im Vacuum getrockneten Substanz liegt bei 129°, wo stürmische Gasentwicklung eintritt. Das entweichende Gas ist Chloräthyl. Der Analogie nach[1]) müsste die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl =$$
$$C_6H_4.(NO_2).CH.OH.CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Jedoch konnte aus der zurückbleibenden zähen Flüssigkeit das erwartete Amid nicht isolirt werden. Der neue Körper ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, löslich in Alkohol, aber schlecht daraus krystallisirend.

Der freie Imidoäther,

$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.$$

Wird die wie oben erhaltene ätherische Lösung des freien Imidoäthers im Vacuum verdunsten gelassen, so hinterbleibt eine gelbweisse, spröde Krystallkruste, welche aus Ligroin umkrystallisirt wurde (ein grosser Theil verharzte hierbei). Es resultiren Flocken von weissen, baumartig verzweigten mikroskopischen Nädelchen, die sich bald kanariengelb färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°.

Stickstoffbestimmung:

0,1612 Grm. Substanz gaben 17,7 Ccm. feuchten N bei 16° T. und 750 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CH.OHC(NH)OC_2H_5$.	Gefunden.
N = 12,50 %	12,63 %

[1]) Vergl. oben S. 385.

Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, wenig löslich in kaltem Ligroin.

Wird der freie Imidäther in verdünnte Salzsäure eingetragen, so löst er sich darin auf. Aus dieser Lösung scheiden sich bald die unten beschriebenen, charakteristischen, federartig gruppirten Nadeln des Nitromandelsäureäthyläthers ab, dessen Bildung durch Abspaltung von Chlorammonium und Aufnahme von Wasser erfolgt.

m-Nitromandelsäureäthyläther.

Wird der rohe salzsaure Imidoäther in Wasser eingetragen, so entsteht anfangs unter Abscheidung von etwas Harz eine klare Lösung, bei längerem Stehen, rascher bei energischem Schütteln, wird die Flüssigkeit emulsionsartig getrübt und bei weiterem Schütteln gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln. Durch Ausschütteln mit Aether werden dieselben der wässrigen Lösung entzogen. Wird diese filtrirte Aetherlösung verdunsten gelassen, so resultirt eine gelbrothe Krystallkruste, welche aus siedendem Petroläther umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich schöne, reinweisse, seideglänzende Nadeln ab, die bei 63° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Der neue Körper ist der Nitromandelsäureäthyläther; die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.(NO_2)CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O =$$
$$C_6H_4(NO_2)CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Das Chlorammonium kann aus der wässrigen Zersetzungsflüssigkeit leicht isolirt werden.

Elementaranalyse:

1) 0,2603 Grm. Substanz gaben 0,5102 Grm. CO_2 und 0,1234 Grm. H_2O.

2) 0,2979 Grm. Substanz gaben 15,9 Ccm. feuchten N bei 10° T. und 763 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CH.OHCOOC_2H_5$.		Gefunden.	
		1.	2.
C_{10} =	53,33 %	53,53	—
H_{11} =	4,88 „	5,26	—
N_{14} =	6,22 „	—	6,41

Der Nitromandelsäureäther ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in kaltem Petroläther. Auch in Wasser scheint er sich etwas aufzulösen.

Das Amid der Nitromandelsäure, $C_6H_4.(NO_2)CH.OH.CONH_2$.

Wird der reine Nitrosäureäther in concentrirtes wässeriges Ammoniak eingetragen, so löst er sich allmählich darin auf. Bald beginnt ein Abscheiden von Oeltröpfchen, die schon nach einigen Stunden zu Prismen erstarren. Beim Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, zersetzten sie sich, und beim Eindunsten des Lösungsmittels blieb nur eine schmierige harzartige Masse zurück. Die Reindarstellung dieses Körpers, der sehr wahrscheinlich das Amid der m-Nitromandelsäure vorstellte, ist mir nicht gelungen.

Die freie m-Nitromandelsäure.

Charakteristisch für den Nitromandelsäureäther ist die Leichtigkeit, mit der er verseift wird; schon in der Kälte löst er sich in verdünnter Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, so erfolgt keine Fällung. Schüttelt man aber mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten ein klares, schwach grünlich gefärbtes Oel, welches im Vacuum über Schwefelsäure bald zu concentrisch zu Warzen geordneten Prismen erstarrt. Werden dieselben in wenig Aether gelöst (wenn nöthig, mit Thierkohle behandelt) und Petroläther eben bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, so scheiden sich bald kleine, glasglänzende, schwach gelblich gefärbte Rhomboëder: die reine Nitromandelsäure, ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°—120°.

Elementaranalyse:

1) 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,4306 Grm. CO_2 und 0,0883 Grm. H_2O.

2) 0,3610 Grm. Substanz gaben 23,1 Ccm. feuchten N bei 17° Temp. und 761 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4.(NO_2).CH.OH.COOH$.				Gefunden.	
				1.	2.
C_9	= 96	=	48,73 %	48,67	—
H_7	= 7	=	3,55 „	4,06	—
N	= 14	=	7,11 „	—	7,43
O_3	= 80	=	40,61 „	—	—
	100,00				

Die Säure hat einen erst stark sauren, dann intensiv bitteren Geschmack. Sie ist löslich in Wasser mit stark saurer Reaction, in Aether und Alkohol, wenig in Benzol, Ligroin und Chloroform. Aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus. Mit essigsaurem Blei giebt sie direct eine weisse Fällung.

Das Ammonsalz der Säure, $C_6H_4.(NO_2)CH.OH.COONH_4$.

Wird die Säure in nicht zu viel Aether gelöst, und diese Lösung mit alkoholischem Ammoniak vorsichtig versetzt, so entsteht anfangs eine milchige Trübung; fährt man mit Zutröpfeln von Ammoniaklösung fort, so verschwindet diese Trübung und es beginnt alsbald eine Abscheidung von hübschen Nädelchen des Ammonsalzes. Dasselbe wird mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Stickstoffbestimmung:

0,2536 Grm. gaben 29,2 Ccm. feuchten N bei 21° Temp. und 758 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_4.(NO_2)CH.OH.COONH_4$.	Gefunden.
13,08 %	13,13 %

Das Salz ist löslich in Wasser und giebt Niederschläge:

mit salpetersaurem Silber einen weissen, pulverigen (welcher sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zersetzt);

mit essigsaurem Blei einen weissen flockigen Niederschlag;

mit Eisenvitriol und Eisenchlorid einen weissen Niederschlag.

Versuche zur Reduction der m-Nitromandelsäure mittelst Schwefelammoniums haben greifbare Resultate nicht ergeben. Es findet beim Behandeln sowohl des Nitromandelsäureäthers mit alkoholischem, als auch des Ammonsalzes mit wässrigem Schwefelammonium starke Abscheidung von Schwefel statt; die reine Amidosäure konnte aus den resultirenden harzartigen Massen nicht isolirt werden. Auch die Reductionsversuche nach anderen Methoden, mit Zinn und Salzsäure, Eisenvitriol und Ammoniak u. s. w., lieferten mir leider kein besseres Resultat.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, April 1885.

Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese;

von

R. Schmitt.

Die theoretisch so interessante künstliche Darstellung der Salicylsäure von Kolbe ist bis jetzt in ihrem Verlauf noch nicht vollständig aufgeklärt, obgleich sich die Grossindustrie ihrer bemächtigt hat und centnerweise die Säure nach diesem Verfahren darstellt.

Ich lege hiermit die Resultate einer Experimental-Untersuchung vor, durch welche ich glaube einer Aufklärung über den Verlauf der Reactionen, welche sich bei der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure abspielen, näher getreten zu sein. Zur besseren Einsicht in die Fragen, die ich zu beantworten versucht habe, schicke ich zunächst eine kurze Uebersicht der Arbeiten voraus, die bis jetzt über diese Synthese vorliegen.

Kolbe liess zuerst im Jahre 1859, von der Ansicht ausgehend, die Salicylsäure sei als Phenylkohlensäure aufzufassen und habe dieselbe Constitution wie die Aethylkohlen-

säure, Natrium auf Phenol einwirken, durch welches gleichzeitig ein Strom von Kohlensäureanhydrid geleitet wurde. Er gelangte in der That auf diese Weise zu der gesuchten Säure. Er nahm an, die drei Ingredienzien vereinigten sich unter Entbindung von Wasserstoff unmittelbar zu salicylsaurem Natrium.

Besonders hebt Kolbe aber hervor, die Säure entstehe nicht durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in Phenolnatrium.[1]) Bemerkenswerth ist, dass damals Kolbe die Isomerie der Salicylsäure mit der Oxybenzoësäure (die jetzige Metaoxybenzoësäure) durch die Annahme erklärte, erstere sei Phenylkohlensäure, letztere aber eine Oxyphenylcarbonsäure, und es bestehe zwischen den beiden dasselbe Verhältniss, wie zwischen der Aethylkohlensäure und der isomeren Milchsäure:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} CO}_{\text{Aethylkohlensäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} CO}_{\text{Salicylsäure}}$$

$$\underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}\right.}_{\text{Milchsäure}} \qquad \underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}\right.}_{\text{Oxybenzoësäure}}$$

Aber schon im Jahre 1860 kam er bei seiner wichtigen Untersuchung über die Basicität der Salicylsäure[2]) zu Resultaten, welche bewiesen, dass diese Säure auch eine Oxyphenylcarbonsäure, gleich wie die Oxybenzoësäure sei. Er musste also seine frühere Ansicht über die Constitution der Salicylsäure, welche Ansicht ihn entschieden zur künstlichen Darstellung derselben geführt hatte, fallen lassen und damit auch die Erklärung des Verlaufs der Reaction.

Bei eingehender Untersuchung fand nun Kolbe, dass durch Einwirkung von Natrium auf Phenol in Gegenwart von Kohlensäureanhydrid neben salicylsaurem Natrium auch, und zwar in grösserer Menge, das Natriumsalz der Phenylkohlensäure entsteht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 126.

[2]) Das. **115**, 176.

Offenbar trennte Kolbe diese wichtige Verbindung nicht von der Salicylsäure, sondern schloss nur auf die Existenz derselben, weil das feste Produkt der Reaction in Wasser gelöst, nach Zusatz einer Mineralsäure, eine grosse Menge von Kohlensäure entwickelte, unter Abscheidung von Phenol und Salicylsäure. Der Schwierigkeit einer Erklärung für die merkwürdige Thatsache der Bildung der beiden isomeren Verbindungen neben einander begegnete er mit dem Hinweis, dass bei seiner Reaction ähnliche Verhältnisse obwalteten, wie bei der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Aethylalkohol, denn auch hier entsteht die Aethylschwefelsäure neben der Oxyäthylsulfonsäure (Isäthionsäure). Er war so fest überzeugt von dem Verlaufe seiner Reaction nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + Na_2 + 2CO_2 = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\substack{\text{salicylsaures}\\\text{Natrium}}} + \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}}_{\substack{\text{phenylkohlen-}\\\text{saures Natrium}}} CO + H_2,$$

dass er sich zu dem negativen Versuch veranlasst sah, ob bei der Einwirkung von Natrium auf Aethylalkohol in Gegenwart von Kohlensäureanhydrid nicht neben dem äthylkohlensauren Natrium das oxäthylcarbonsaure Natrium (milchsaures Natrium) sich bilde, welchen Versuch auch Beilstein[1]) mit ungünstigem Erfolg schon früher angestellt hatte.

Die eben ausgesprochene Ansicht, Kolbe habe das phenylkohlensaure Natrium nicht in reinem Zustande dargestellt, geht zwar nicht klar aus seinen Mittheilungen hervor, in denen er sogar anführt, dieses Salz bilde sich bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium, dieselbe wird aber mehr wie wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, dass er keinerlei Angaben über das Verhalten dieser für seine Salicylsäure-Synthese so wichtigen Verbindung macht, und ferner, dass er 14 Jahre später feststellte, dieselbe bilde sich bei der Reaction überhaupt nicht, sondern statt ihrer entstehe saures kohlensaures Natrium, und die Entwicklung des Kohlensäureanhydrids aus dem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112, 124.

Produkt bei der Neutralisation sei auf dieses Salz zurückzuführen.[1]) Bei dieser wieder aufgenommenen Untersuchung constatirte er auch die Bildung von Phenolnatrium bei seiner Reaction, und dass dieses Salz abnahm und grössere Mengen Salicylsäure erzielt wurden, sobald er bei höherer Temperatur das Einleiten von Kohlensäureanhydrid fortsetzte. Da er gleichzeitig die Stabilität des Phenolnatriums bei hoher Temperatur erkannt hatte, so liess er trocknes Kohlensäureanhydrid nunmehr auf über 100° erhitztes Phenolnatrium einwirken. In einem gewissen Stadium der Reaction tritt freies Phenol auf, und der schliessliche Rückstand besteht aus Dinatriumsalicylat. Der Process verläuft stets in der Weise, dass aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Dinatriumsalicylat gebildet wird, während sich ein Molekül Phenol abspaltet.

Kolbe erkannte wohl das Complicirte dieser Reaction und nahm, um das Auftreten des freien Phenols zu erklären, deshalb an, es entstände primär beim Erhitzen aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Dinatriumphenol und ein Molekül freies Phenol:

$$\underbrace{2\,C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_4NaONa}_{\text{Dinatriumphenol}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}};$$

und dieses erstere werde dann secundär durch Anlagerung von einem Molekül Kohlensäureanhydrid in das Dinatriumsalicylat umgesetzt:

$$\underbrace{C_6H_4NaONa}_{\text{Dinatriumphenol}} + CO_2 = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}}.$$

Die Hypothese stand nicht im Einklang mit den Erscheinungen, welche beim Verlauf der Reaction eintreten, denn einmal wird das Kohlensäuregas sofort absorbirt, noch bevor das Phenolnatrium auf 100° erhitzt ist, und zwar ohne Abspaltung von Phenol. Diese beginnt erst bei viel höherer Temperatur, nachdem die Absorption des Kohlensäureanhydrids nachgelassen hat. Dann stellte auch Kolbe fest, dass,

[1]) Dies. Journ. [2] **10**, 89.

wenn der Process unterbrochen wird, bevor freies Phenol auftritt, die Masse schon Natriumsalicylat enthält. Es konnte also die Rückbildung des Phenols nicht durch die erste Phase der Reaction, die Kolbe annimmt, bedingt sein.

Die Interpretation des Processes fand deshalb auch keinen Anklang, zumal die Existenz eines Dinatriumphenols durch nichts bewiesen war, und Kolbe selbst scheint kein besonderes Gewicht auf dasselbe gelegt zu haben, denn in seinem kurzen Lehrbuch der organischen Chemie[1]) formulirt er nur den quantitativen Verlauf der Reaction durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5ONa \\ C_6H_5ONa \end{matrix} + CO_2 = C_6H_4\begin{cases} ONa \\ COONa \end{cases} + C_6H_5OH.$$

Durch diese im Jahre 1874 entdeckte neue Darstellungsmethode der Salicylsäure wurde es erst möglich, die Fabrication derselben in einem so grossartigen Maassstabe aufzunehmen, wie es in dem Etablissement geschieht, welches bisher unter der trefflichen Leitung des Hrn. Dr. v. Heyden in Radebeul bei Dresden sich befand, aber trotzdem stand eine vollständige Einsicht in den Verlauf der Reaction noch aus.

Eine bemerkenswerthe Ansicht in dieser Beziehung sprach im Jahre 1878 E. Baumann in seiner Publication über die Phenylschwefelsäure aus.[2]) Gestützt auf die Thatsache, dass das von ihm zuerst dargestellte Natriumphenylsulfat beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre sich fast quantitativ in paraphenolsulfonsaures Kalium umsetzt, schloss dieser Forscher, dass auch bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Phenolnatrium zunächst phenylkohlensaures Natrium entstehe, und dieses dann bei höherer Temperatur sich in salicylsaures Natrium (phenolcarbonsaures Natrium) molecular umsetze:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_6H_5ONa}_{\substack{\text{Phenol-}\\\text{Natrium}}} + CO_2 = \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5O \\ NaO \end{matrix}CO}_{\substack{\text{Phenylkohlensaures}\\\text{Natrium}}}.$$

[1]) 2. Aufl. S. 412.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1910.

$$\text{II.}\quad \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}} = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Salicylsaures Natrium}}$$

Das Auftreten des Dinatriumsalicylats und des freien Phenols stand aber mit dieser Annahme nicht im Einklang. Baumann spricht, um dieses zu erklären, die Vermuthung aus, die Bildung dieser beiden Verbindungen sei bedingt durch die secundäre Einwirkung von freiem Natriumhydroxyd welches im Phenolnatrium enthalten sei. Durch diese freie Base werde das Mononatriumsalicylat in das Dinatriumsalicylat übergeführt, und das dabei sich bildende Wasser zerlege dann weiter einen Theil des phenylkohlensauren Natriums in saures kohlensaures Natrium und Phenol:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Salicylsaures Natrium}} + NaOH = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}} + H_2O = \underbrace{\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Saures kohlensaures Natrium}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}}.$$

Da es ihm aber nicht gelang, das phenylkohlensaure Natrium darzustellen, so konnte er seine Annahme nicht experimentell beweisen.

Es wurden daher in der letzten Zeit von Dr. Hentschel in meinem Laboratorium in dieser Richtung Versuche angestellt. Dieselben führten zunächst zu einer verbesserten Darstellungsmethode des Diphenylcarbonats und weiter zu der Umsetzung dieses Aethers durch Erhitzen mit Natrium äthylat oder Phenolnatrium in einfach salicylsaures Natrium.[1])

Durch diese neue interessante Synthese der Salicylsäure war der innere Zusammenhang dieser Säure mit dem phenylkohlensauren Aethyl unzweifelhaft dargelegt. Darauf wies aber auch schon die Umsetzung des Chlorkohlensäure-Aethyls

[1]) Dies. Journ. [2] **27**, 42.

durch Phenol und Natrium in den Salicylsäure-Aethyläther hin, welche im Jahre 1868 von Wilm & Wischin[1]) ausgeführt wurde. Für den Chemismus der Kolbe'schen Reaction bot sie jedoch keinen Aufschluss. Hentschel stellte deshalb noch weitere Versuche an, und ging dabei von der Baumann'schen Annahme aus, das primäre Product der Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf Phenolnatrium sei das phenylkohlensaure Natrium; weiter aber nimmt er, im Gegensatz zu jenem, an, dieses Salz setze sich nicht in Mononatriumsalicylat beim Erhitzen um, sondern trete mit einem Molekül Phenolnatrium in Wechselwirkung, und dabei bilde sich freies Phenol und Dinatriumsalicylat entsprechend der Gleichung:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylkohlensaures Natrium}} + \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}}.$$

Dieses glaubt er auch experimentell dadurch bewiesen zu haben, dass er beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine Lösung von Phenolnatrium in absolutem Alkohol einen Niederschlag erhielt, der getrocknet, mit Phenolnatrium erhitzt, Salicylsäure liefert. Dieser Niederschlag ist aber, wie Hentschel selbst feststellte, keineswegs reines phenylkohlensaures Natrium, sondern höchstens ein Gemenge von aethyl- und phenylkohlensaurem Natrium. Ich glaube sogar, der Niederschlag enthält gar kein phenylkohlensaures Natrium, denn ich habe ihn darstellen lassen und gefunden, dass derselbe, mit Wasser übergossen, kein Kohlensäureanhydrid entwickelt; dies müsste aber eintreten, wie später gezeigt werden wird, wenn das fragliche Salz in dem Gemenge vorhanden wäre. Der Bildung von Salicylsäure durch Erhitzen des Niederschlags mit Phenolnatrium kann ebenfalls keine Beweiskraft für das Vorhandensein von phenylkohlensaurem Natrium zuerkannt werden, denn durch mehrfache Versuche habe ich festgestellt, dass aethylkohlensaures

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 6.

Natrium, mit Phenolnatrium oder Phenol in einem geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, Salicylsäure liefert.

1) Je 21 Grm. C_6H_5ONa und $C_2H_5OCOONa$ gaben unter diesen Umständen 13 Grm. Salicylsäure, also 54% der theoretischen Ausbeute,

und

2) aus 19 Grm. C_6H_5OH + 23 Grm. $C_2H_5OCOONa$ wurden 8,5 Grm. Salicylsäure gewonnen.

Obiger Versuch kann also weder als Nachweis dienen, dass sich bei der Kolbe'schen Synthese phenylkohlensaures Natrium bildet, noch dass dieses Salz sich mit reinem Phenolnatrium in Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt.

Ich habe nun die Arbeit in neuester Zeit wieder aufgenommen und zunächst die Frage zu beantworten versucht:

> Ist die Annahme von Baumann, die Enstehung des Dinatriumsalicylats bei der Kolbe'schen Reaction sei auf die Anwesenheit von Natriumhydroxyd in dem zur Verwendung kommenden Phenolnatrium zurückzuführen, gerechtfertigt?

Zu dem Zwecke wurde mit grösster Subtilität reines Phenolnatrium dargestellt, das im Wasserstoffstrom bei 200° getrocknet war und von dessen Reinheit ich mich durch eine Natriumbestimmung überzeugte. Beim Erhitzen desselben in einer Retorte unter gleichzeitiger Zuleitung von Kohlensäureanhydrid wurde letzteres schon unter 100° stark absorbirt und später, als die Temperatur über 140° stieg, begann Phenol abzudestilliren, während die Absorption von Kohlensäuregas sich verlangsamte und schliesslich fast aufhörte. Nach zehnstündiger Dauer bei 180° traten keine Phenoldämpfe mehr auf, und der Process war beendet.

Bei der quantitativen Bestimmung der Ausbeute zeigte sich, dass fast aus zwei Molekülen Phenolnatrium ein Molekül Phenol sich abgespalten hatte und ein Molekül Salicylsäure gebildet war. Das Resultat widerlegte also obige Annahme von Baumann.

Phenylkohlensaures Natrium.

Ich versuchte nun auf verschiedene Weise reines phenylkohlensaures Natrium darzustellen und gelangte schliesslich, von der Voraussetzung ausgehend, dass dieses Salz, gleich wie das aethylkohlensaure Natrium, ausserordentlich empfindlich gegen Wärme und Wasser sein musste, zum Ziel, als ich chemisch reines und absolut trockenes Phenolnatrium tagelang der Einwirkung von trockenem Kohlensäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur aussetzte. Dabei wurde auf folgende Weise operirt. In einem weiten Glascylinder, in dessen beiden Enden Glaskappen luftdicht eingeschliffen waren, welche in Röhren mit guten Glashähnen ausliefen, wurde, nachdem der Apparat ausgetrocknet war, eine bestimmte Menge Phenolnatrium, dessen Reinheit quantitativ vorher festgestellt war, gebracht. Darauf wurde das Gewicht des beschickten und geschlossenen Cylinders genau festgestellt und derselbe mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwickler derart in Verbindung gesetzt, dass das Gas ein System von Trockenröhren passirte, bevor es in den Cylinder trat. Zunächst blieben beide Glashähne offen, um die Luft aus dem Apparat zu verdrängen, dann aber wurde der Hahn der Abzugsröhre geschlossen, während die Verbindungsröhre in Contact mit dem Kohlensäureentwickler blieb. Das Innere des Cylinders stand also fortwährend unter dem Druck, der in dem Kipp'schen Apparat vorhanden war, so dass ein beständiger Ersatz der absorbirten Kohlensäure stattfinden konnte. Die Absorption des Kohlensäureanhydrids begann sofort unter Volumzunahme und mässiger Wärmeentwickelung. Trotzdem das Phenolnatrium häufig durch eine Drehung des Cylinders um seine Axe umgewendet wurde, dauerte die Absorption je nach der Quantität der Masse zwei bis vier Wochen. Die Zunahme des Apparats wurde von Zeit zu Zeit, nachdem die beiden Hähne geschlossen waren, durch Wägen controlirt. Anfangs ist die Absorption sehr stark, sie verlangsamt sich aber allmälig, wahrscheinlich weil die äussere Schicht des gebildeten phenylkohlen-Natriums den Contact des Kerns der einzelnen Partikel mit

dem Kohlensäuregas erschwert. Sobald die zur Bildung des phenylkohlensauren Natriums nöthige Menge Kohlensäureanhydrids aufgenommen ist, bleibt das Gewicht des Apparats absolut constant. Es ist also eine wahre Geduldsprobe zu bestehen, wenn man zu dem reinen, von Phenolnatrium freien Salz gelangen will, und diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass die Reindarstellung desselben bis jetzt nicht gelungen war.

Von den vielen quantitativen Versuchen seien folgende aufgeführt:

		Die Bildung von C_6H_5O / NaO CO verlangt:
1)	19,58 Grm. C_6H_5ONa absorbirten 7,32 Grm. CO_2	7,43 Grm. CO_2
2)	29,24 „ „ „ 11,03 „ „	11,07 „ „
3)	125,95 „ „ „ 47,10 „ „	47,80 „ „
4)	141,32 „ „ „ 52,90 „ „	53,58 „ „

Das so dargestellte phenylkohlensaure Natrium ist ein weises, dem Phenolnatrium sehr ähnliches Pulver, ohne jedoch dessen starke hygroskopische Eigenschaften zu besitzen. Von seiner Reinheit lieferten folgende Natrium-Bestimmungen einen Beweis:

1) 1,4292 Grm. gaben 0,6346 Grm. Na_2SO_4 = 14,39 % Na.
2) 0,4994 „ „ 0,2224 „ „ = 14,42 „ „

Das reine phenylkohlensaure Natrium enthält 14,38 % Natrium.

Aus 3,1097 Grm. Substanz wurden durch verdünnte Schwefelsäure 0,8305 Grm. CO_2 = 26,71 % ausgetrieben, reines phenylkohlensaures Natrium liefert 27,5 %.

Sehr bemerkenswerth ist die Empfindlichkeit des Salzes gegen Wasser. Sobald es damit in Berührung kommt, entwickelt sich rapid CO_2 unter Abscheidung von Phenol, bei der quantitativen Bestimmung des auf diese Weise in Freiheit gesetzten Kohlensäureanhydrids wurde festgestellt, dass nur die Hälfte der Kohlensäure, die in dem Salz enthalten ist, entbunden wurde, denn 3,1615 Grm. lieferten nur 0,4759 Grm. CO_2 = 15,05 % statt der 27,5 %. Schüttelt mann die wässerige Lösung mit Aether aus, um das durch Wasser abgeschiedene Phenol zu entfernen, und versetzt sie

dann mit Säuren, so tritt wieder unter Abscheidung von Phenol eine reichliche Kohlensäureentwickelung ein. Das phenylkohlensaure Natrium wird also durch Wasser in Mengenverhältnisse, die folgende Gleichung ausdrückt, zerlegt:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO + H_2O = CO_2 + C_6H_5OH + \begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}CO + C_6H_5ONa.$$

Versetzt man das Salz mit absolutem Alkohol, so wird kein Kohlensäureanhydrid frei, die Masse erwärmt sich, aber es tritt keine Auflösung ein; überhaupt ist es mir nicht gelungen, ein Lösungsmittel für die Verbindung zu finden.

Ueberführung des phenylkohlensauren Natriums in Mononatriumsalicylat.

Im Besitz des phenylkohlensauren Natriums, war es nun weiter von Interesse, sein Verhalten bei höherer Temperatur zu studiren. Erwärmt man das Carbonat allmälig in einer Retorte bis auf 120°, so entwickelt sich sehr bald ein Strom von Kohlensäureanhydrid, und als Rückstand bleibt fast reines Phenolnatrium; steigert man aber die Temperatur möglichst rasch auf 180°—200°, so entweichen geringere Mengen Kohlensäure, gleichzeitig treten jedoch Phenoldämpfe auf; der Rückstand enthält dann neben Phenolnatrium salicylsaures Natrium, und von letzterem Salz um so mehr, je rascher die Temperatur auf die angegebene Höhe gesteigert wurde. Dieses Verhalten gab den Fingerzeig, dass das Erhitzen in einem geschlossenen Apparat ein günstigeres Resultat liefern würde, und dieses war um so wahrscheinlicher, da ja nach Baumann's Beobachtungen das phenylschwefelsaure Kalium, bei gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, eine sehr unregelmässige Zersetzung erleidet, während es sich in einem geschlossenen Apparat fast glattauf molecular in phenolsulfosaures Kalium umlagert. In der That gelingt es, das phenylkohlensaure Natrium quantitativ in Mononatriumsalicylat überzuführen, sobald es in einer geschlossenen Röhre einige Stunden auf 120—130° erhitzt wird. Nach der Ope-

ration ist in derselben kein Druck vorhanden und man erhält das salicylsaure Salz fast frei von Zersetzungsproducten. Mit Aether behandelt, lassen sich nur ganz geringe Mengen Phenol aus dem Salz ausziehen. Aus 15,6 Grm., um nur einen Beleg für die quantitative Ausbeute anzuführen, wurden 13,6 Grm. reine Salicylsäure gewonnen, während die berechnete Menge 13,45 betragen würde.

Die Vermuthung von Baumann hatte sich also bestätigt, denn es ist kein Zweifel, dass bei der Kolbe'schen Synthese sich primär das phenylkohlensaure Natrium bildet, und die Thatsache, dass die Absorption des Kohlensäureanhydrids im Anfang der Operation bei niederer Temperatur ausserordentlich rasch erfolgte, erklärt sich jetzt sehr einfach. Dieses ist die Periode der Bildung des phenylkohlensauren Natriums, jedoch wird das Phenolnatrium auch nur theilweise in dieses Salz umgesetzt. Die vollständige Umsetzung tritt beim Verlauf der Kolbe'schen Reaction, wie sie jetzt durchgeführt wird, überhaupt nicht ein. Steigert sich die Temperatur auf 130°, so findet die moleculare Umsetzung des Carbonats in das Monosalicylat statt, ohne Abspaltung von Phenol. Die Annahme von Hentschel, nach welcher das phenylkohlensaure Natrium ein Molekül Phenolnatrium bedürfe, um überhaupt in salicylsaure Salze sich umzusetzen, ist durch die glatte Ueberführung des Carbonats beim einfachen Erhitzen widerlegt, und es ist mehr wie wahrscheinlich, dass auch bei der Kolbe'schen Synthese zunächst das Mononatriumsalicylat sich bildet. Die Bildung des Dinatriumsalzes der Salicylsäure muss viemehr durch

die Einwirkung des Mononatriumsalicylats auf Phenolnatrium,

die erst bei höherer Temperatur, also in der letzten Periode des Processes eintritt, bedingt sein. Um diese Vermuthung experimentell zu stützen, wurden in einer Retorte 48 Grm. von einem Gemisch, welches aus gleichen Molekülen Phenolnatrium und Mononatriumsalicylat bestand, im Wasserstoffstrom längere Zeit auf 180°—190° erhitzt; es destillirten dabei

15,2 Grm. Phenol ab, und zurück blieb ein Kuchen von Dinatriumsalicylat, aus welchem, nachdem er in Wasser gelöst war, durch Salzsäure 23,2 Grm. Salicylsäure gefällt wurden. Die Umsetzung hatte sich also nach der Gleichung abgespielt:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Mononatrium-salicylat}} + \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}},$$

denn nach dieser hätten 10,3 Grm. Phenol und 24 Grm. Salicylsäure entstehen müssen.

Mit dieser bemerkenswerthen Umlagerung ist nun in der That die letzte Reaction bei dem Kolbe'schen Process klargestellt.

Es ist also kein Zweifel, dass derselbe so geleitet werden kann, dass folgende Reactionen nach einander eintreten:

I. $$\underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} + CO_2 = \underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylnatriumcarbonat}}.$$

II. $$\underbrace{\begin{matrix}C_6H_5O\\NaO\end{matrix}CO}_{\text{Phenylnatrium-carbonat}} = \underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Mononatrium-salicylat}}.$$

III. $$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}}_{\text{Mononatrium-salicylat}} + \underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}}_{\text{Dinatriumsalicylat}}.$$

So befriedigend die gewonnenen wissenschaftlichen Resultate auch waren, so konnten dieselben nur für die Praxis eine Bedeutung gewinnen, wenn es gelang, die Darstellung des reinen phenylkohlensauren Natriums in kürzerer Zeit zu ermöglichen, denn nur dann war das Problem gelöst: aus einem Molekül Phenolnatrium vermittelst Kohlensäurnanhydrids ein Molekül Salicylsäure im Grossen darzustellen. Dieses Salz bildet sich nun in folgender einfacher und im Grossen ausführbarer Weise:

Man bringt das absolut trockene — denn jeder Wassergehalt schadet — Phenolnatrium in einen Autoklaven und pumpt etwas mehr als die zur Bildung des phenylkohlensauren Natriums nöthige Menge Kohlensäureanhydrid ein[1]). Schliesst man dann den Autoklaven und schüttelt die Masse öfter um, so ist nach ganz kurzer Zeit das Phenolnatrium in das Carbonat umgewandelt. Da sich aber bei dieser raschen Absorption der Kohlensäure die Masse so stark erhitzt, dass auch schon secundäre Umlagerungen vor sich gehen, ohne dass alles Phenolnatrium sich umgesetzt hat, so muss man den Apparat, um dieses zu vermeiden, abkühlen. Es ist dann nur noch nöthig, den geschlossenen Autoklaven einige Stunden auf 120°—130° zu erhitzen, um das phenylkohlensaure Natrium in das Mononatriumsalicylat umzuwandeln. Wie quantitativ der Process sich abspielt, mögen folgende Werthe der Ausbeute beweisen: 116 Grm. Phenolnatrium absorbirten statt 41 Grm. Kohlensäurehydrid 42 Grm. und aus 199 Grm. Phenolnatrium wurden statt 232 Grm. 228 Grm. Salicylsäure gewonnen. Der Ausführung dieses Processes, bei welchem nur die Hälfte von Natronhydrat und Phenol gebraucht wird, um dieselbe Menge von Salicylsäure darzustellen, wie durch die Kolbe'sche Synthese, steht also nichts mehr im Wege.

Da die Verwendung der Luftpumpe zu complicirt ist, so führe ich die Reaction in kleinem Maassstabe in meinem Laboratorium in der Art aus, dass ich in eine schmiedeeiserne Birne, die 100 Atmosphären Druck aushalten kann, das Phenolnatrium bringe, rasch die nöthige Menge von fester Kohlensäure[2]) zuschütte und dann den Apparat hermetisch abschliesse. Die weitere Manipulation ergiebt sich aus den obigen Daten.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, meinem bis-

[1]) Die Menge Kohlensäureanhydrid lässt sich sehr leicht bestimmen, sobald man die Capacität des Pumpenstiefels kennt und das Schwungrad der Pumpe mit einem Tourzähler versehen ist.

[2]) Nachdem das flüssige Kohlensäureanhydrid Handelsartikel geworden ist, kann man mit diesem Stoff im festen Aggregatzustand jetzt leicht operiren.

herigen Assistenten, Herrn R. B. Seifert, für seine wesentliche Hülfe hiermit meinen besten Dank auszusprechen, denn die experimentelle Durchführung der Untersuchung musste ich hauptsächlich in seine Hände legen.

Dresden, Mai 1885.

Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid und β-Chlorpropionsäure;

von

J. W. James.

Vor einiger Zeit[1]) habe ich die Darstellung von Aethylenchlorsulfocyanid beschrieben, welches durch Digeriren von Aethylenchlorbromid mit der erforderlichen Menge Schwefelcyankalium, und durch Destillation des nach Entfernen geringer Mengen von Aethylenrhodanid bleibenden Oels unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde.

Eine weit bessere Ausbeute von Aethylenchlorsulfocyanid erhält man durch Vornahme dieser Destillation unter vermindertem Druck, wenn auch die plötzliche, gegen Ende der Operation eintretende Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann. — Mittelst eines im Folgenden kurz beschriebenen Apparates kann das Oel, ohne durch Zersetzungsprodukte verunreinigt zu sein, aufgefangen werden.

Ein mit zwei Glashähnen versehenes T Rohr dient zur Verbindung der Retorte und der Vorlage, und zwar werden mit letzteren die Enden des horizontalen Theils des Rohres verbunden. Sobald sich der Inhalt der Retorte zu zersetzen beginnt, schliesst man den zwischen Rohr und Vorlage angebrachten Hahn, öffnet aber den im verticalen Theil des Rohres befindlichen, um die Zersetzungsprodukte entweichen

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 351 u. **26**, 378.

zu lassen. — Bei Anwendung eines Druckes von 400 Mm. erhielt ich von 100 Grm. Aethylenchlorbromid 35 Grm. des Chlorsulfocyanids (etwa 42 pCt. der berechneten Ausbeute).

Das unter gewöhnlichem Druck destillirte Aethylenchlorsulfocyanid enthält kleine Mengen Aethylenrhodanid. Das wie oben dargestellte ist völlig rein; es eignet sich zur Gewinnung der reinen β-Chloräthylsulfonsäure. — 100 Grm. desselben wurden zu diesem Zwecke mit concentrirter Salpetersäure oxydirt; die nach Entfernung letzterer bleibende Säure lieferte, nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Blei lediglich β-chloräthylsulfonsaures Blei; das zuerst auskrystallirende Salz (schiefe rhombische Prismen) erhält zwei Mol. Wasser, das aus der Mutterlauge in Warzen abgeschiedene ist wasserfrei.

I.

Berechnet für $(C_2H_4ClSO_2)_2OPb + 2H_2O$.		Gefunden.	
Pb =	38,82	38,73	38,85
$2H_2O$ =	6,80	6,95	7,07

II. Salz der Mutterlauge:

Berechnet für $(C_2H_4Cl, SO_2)_2OPb$.		Gefunden.	
Pb =	41,85	42,39	42,41

Durch Behandeln des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff lässt sich nicht alles Blei entfernen, jedoch ist die Menge des gelösten so gering, dass die Lösung der so erhaltenen β-Chloräthylsulfonsäure ohne Weiteres zur Gewinnung von Derivaten des Taurins (s. folg. Abhandlung) dienen kann. Zur Bereitung der absolut reinen Säure muss man deren Barytsalz darstellen und dieses mit Schwefelsäure zerlegen.

Ueber Derivate des Taurins;

von

Demselben.

I. Theil. Einwirkung von primären, secundären und tertiären Aminen auf die entsprechenden Salze der β-Chloräthylsulfonsäure.

Taurin ist bekanntlich von H. Kolbe durch Erhitzen des Silber- oder Ammonsalzes von Chloräthylsulfonsäure mit überschüssigem Ammoniak künstlich dargestellt worden; analog bildet sich Methyltaurin mittelst Methylamins. Nachdem gezeigt war, dass die dazu nöthige β-Choräthylsulfonsäure leicht durch Oxydation des Aethylenchlorsulfocyanids gewonnen werden kann, erschien ein genaues Studium von Derivaten des Taurins in mehr, als einer Hinsicht wünschenswerth.

Taurin, d. h. β-Amidoäthylsulfonsäure, correspondirt dem Glycocoll (Amidoessigsäure); von letzterem sind Dialkylderivate nicht in freiem Zustande, nur in Verbindung mit Säuren bekannt; anders verhalten sich Dimethyl- und Diäthyltaurin, welche weiter unten beschrieben sind. — Auch die Gewinnung eines Trimethylderivats von Taurin war von Interesse, da es zweifelhaft ist, ob ein solcher Körper als Methyläther des Dimethyltaurins: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OCH_3\end{cases}$ oder als den Betaïnen entsprechend zusammengesetzt: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_3\\SO_2O\end{cases}$ zu betrachten sei.

Zunächst wurde von mir die Einwirkung von primären, secundären und tertiären Basen auf die β-chloräthylsulfonsauren Salze der letzteren untersucht.

Um die Einzelbeschreibung der Darstellung von Taurinderivaten abzukürzen, sei zuerst die allgemeine Methode der Gewinnung letzterer kurz erörtert. Sie besteht in dem zehnstündigen Erhitzen der β-chloräthylsulfonsauren Salze von Aminen mit der nöthigen Menge letzterer auf 160°, wobei

folgende Reactionen eintraten (R′ bedeutet ein einwerthiges Radical):

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2ONH_3R'\end{cases}+NH_2R'=C_2H_4\begin{cases}NHR'\\SO_2OH\end{cases}+NH_3R'Cl.$$

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2ONH_2R'_2\end{cases}+NHR'_2=C_2H_4\begin{cases}NR'_2\\SO_2OH\end{cases}+NH_2R'_2Cl.$$

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2ONHR'_3\end{cases}+NR'_3=C_2H_4\begin{cases}NR'_2\\SO_2OR'\end{cases}+NHR'_3Cl.$$

In dem Fall, dass ein Mono- oder Dialkyltaurin bereitet wird, treibt man nach Zusatz eines Ueberschusses von Barythydrat das betreffende Amin im Dampfstrom fort und giesst sodann die Lösung in die berechnete Menge verdünnter siedender Schwefelsäure. Das Filtrat wird wiederholt, unter Zusatz von Wasser, eingedampft, um alle Salzsäure zu verjagen, das zurückbleibende Taurinderivat aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Bezüglich der Bereitung des Trimethyltaurins sei auf Seite 418 verwiesen.

Aethyltaurin: $C_2H_4\begin{matrix}NHC_2H_5\\SO_2OH\end{matrix}$.

Zur Gewinnung[1]) desselben wurden 10 Grm. Aethylamin (in wässriger Lösung) mit β-Chloräthylsulfonsäure neutralisirt; die dabei sich schwach braun färbende Lösung hinterliess durch Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup, welcher in der Kälte zu einer Masse seideglänzender, zerfliesslicher Nadeln erstarrte. 20 Grm. dieses Salzes wurden, wie oben angegeben, mit 5 Grm. Aethylamin (in 33proc. Lösung) erhitzt.

Das so erhaltene rohe Aethyltaurin lässt sich nur schwer in reinem Zustande gewinnen, am besten durch Schichten von Alkohol auf die syrupdicke wässrige Lösung desselben. Mehrmals so krystallisirt, bildet Aethyltaurin feine (rhombische?) Prismen von saurer Reaction und bitterem Ge-

[1]) Die Darstellung des Aethyltaurins aus β-chloräthylsulfonsaurem Silber und Aethylamin ist weniger vortheilhaft, als die aus dem Aethylaminsalz.

schmack, schmilzt bei 147°; es vermag sich nicht mit Salzsäure oder mit dieser und Platinchlorid zu vereinigen.

0,102 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht etc., 0,0601 Grm. Pt, entsprechend 8,6 pCt. N.

0,214 Grm. lieferten 0,329 Grm. $BaSO_4$, entsprech. 21,02 pCt. S.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}NHC_2H_5\\SO_2OH\end{cases}$		Gefunden.
N	9,15	8,6
S	20,91	21,02

Allyltaurin: $C_2H_4\begin{matrix}NHC_3H_5\\SO_2OH\end{matrix}$.

Dasselbe wurde, wie das Aethyltaurin, durch Erhitzen von 10 Grm. β-chloräthylsulfonsaurem Allylamin mit der berechneten Menge Allylamin bereitet. Kalter absoluter Alkohol entzieht dem Rohprodukt fast alle färbende Materie, und aus siedendem (90proc.) Weingeist krystallisirt sodann das Allyltaurin in feinen langen Prismen, welche jedoch erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind.

I. 0,2171 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,131 Grm. H_2O und 0,2886 Grm. CO_2.

II. 0,221 Grm. Substanz lieferten (mit Natronkalk geglüht) 0,13 Grm. Pt.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}NHC_3H_5\\SO_2OH\end{cases}$		Gefunden.	
		I.	II.
C	36,4	36,2	—
H	6,7	6,7	—
N	8,5	—	8,4

Allyltaurin ist in Wasser äusserst leicht, in starkem Alkohol dagegen sehr schwer löslich; es bildet rhombische Prismen von 190°—195° Schmelztemperatur, hat saure Reaction.

Phenyltaurin: $C_2H_4\begin{matrix}NHC_6H_5\\SO_2OH\end{matrix}$.

Dasselbe gewinnt man aus dem β-chloräthylsulfonsaurem Anilin, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, durch Erhitzen mit Anilin (8 Grm. auf 20 Grm. Salz) und mit wenig Wasser. Das Rohprodukt wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt; durch öfteres Wiederholen dieser

Operation erhält man das reine Phenyltaurin in dünnen, seideglänzenden Blättchen. Aus starkem Alkohol, worin es sich wenig löst, scheidet es sich in mikroskopischen Prismen ab. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung zwischen 277° und 280°.

Von Wasser wird Phenyltaurin nur mässig aufgenommen; seine Lösung färbt sich allmählich roth, giebt mit verdünnter Chlorkalksolution intensiv violette, mit Eisenchlorid nach dem Erwärmen eine grüne, allmählich indigblau werdende Färbung.

I. 0,2216 Grm. gaben 0,1153 Grm. H_2O und 0,3864 Grm. CO_2.

II. 0,1704 Grm. lieferten, mit KOH und KNO_3 geschmolzen, 0,202 Grm. $BaSO_4$.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}NHC_6H_5\\SO_2OH\end{cases}$		Gefunden.	
		I.	II.
C	47,7	47,5	—
H	5,5	5,7	—
S	15,9	—	16,2

Dimethyltaurin: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OH\end{cases}$.

20 Grm. β-chloräthylsulfonsaures Dimethylamin, welches sehr schwierig in zerfliesslichen glänzenden Nadeln krystallisirt, wurden mit 5 Grm. Dimethylamin (in 33proc. Lösung) erhitzt. Die zum Syrup eingedunstete Lösung scheidet unter dem Exsiccator eine Menge kleiner Krystalle ab, welche, von der Mutterlauge befreit und in wenig Wasser gelöst, daraus rein erhalten werden. Das Dimethyltaurin bildet breite rhombische Tafeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten; durch Stehen über Schwefelsäure wird es wasserfrei. Wasser löst dasselbe sehr leicht mit saurer Reaction, auch 90proc. Alkohol, woraus es in schneeähnlichen Nadelaggregaten krystallisirt. Von Aether wird es nicht aufgenommen. Dimethyltaurin schmilzt nicht; gegen 270° beginnt es sich zu bräunen. Mit Cyanamid vereinigt es sich zu Dimethyltaurocyamin, welches weiter unten beschrieben ist.

I. 0,4145 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0,044 Grm Wasser, bei 100°—110° nichts mehr.

II. 0,2806 Grm. erlitten, ebenso behandelt, einen Gewichtsverlust von 0,0296 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OH\end{cases}+H_2O$.		Gefunden.	
		I.	II.
H_2O =	10,5 %	10,6	10,5

Analyse des trocknen Dimethyltaurins.

I. 0,2168 Grm. gaben 0,1448 Grm. H_2O und 0,2481 Grm. CO_2.

II. 0,3385 Grm. lieferten, mit KOH und KNO_3 geschmolzen, 0,522 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	31,4	31,2	—
H	7,1	7,4	—
S	20,9	—	21,1

Diäthyltaurin: $C_2H_4\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\SO_2OH\end{matrix}$.

Das aus dem sehr zerfliesslichen β-chloräthylsulfonsaurem Diäthylamin auf bekannte Weise gewonnene Diäthyltaurin wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in dünnen rhombischen Tafeln von 151° Schmelztemperatur erhalten; in Wasser löst es sich ausserordentlich leicht, ist aber trotzdem luftbeständig.

0,171 Grm. desselben lieferten 11,8 Ccm. N (bei 15° u. 767,7 Mm.).

0,221 Grm. gaben 0,2925 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
N	7,7	8,0
S	17,7	18,1

Methylphenyltaurin: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)(C_6H_5)\\SO_2OH\end{cases}$.

Aus dem nicht krystallinischen Methylanilinsalz der β-Chloräthylsulfonsäure, mit Methylanilin dargestellt, wird das Methylphenyltaurin nur schwierig in krystallisirtem Zustande erhalten, am besten aus starkem Alkohol als seideglänzende Masse. Seine weingeistige Lösung färbt sich allmählich violett, mit Chlorkalksolution zuerst grün, dann tief blau, mit Eisenchlorid nach dem Erwärmen grün.

0,241 Grm. gaben 13,25 Ccm. N (bei 15° u. 767,7 Mm.).

0,0913 Grm. gaben 0,1017 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
N	6,5	6,4
S	14,9	15,2

Trimethyltaurin: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2OCH_3\end{cases}$ (?).

Von dem β-chloräthylsulfonsaurem Trimethylamin, welches durch längeres Stehen über Schwefelsäure als compacte Masse seideglänzender Nadeln erhalten wird, wurden 10 Grm. mit 20 Ccm. einer 25proc. alkoholischen Trimethylaminlösung im Rohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrinhalts hatte sich daraus eine krystallinische, chlorfreie Substanz abgeschieden, welche, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt, in feinen rhombischen Prismen gewonnen wird; sie hat die oben angegebene Zusammensetzung des Trimethyltaurins:

I. 0,2006 Grm. desselben gaben 0,1432 Grm. H_2O und 0,2628 Grm. CO_2.

II. 0,292 Grm. lieferten 22 Ccm. N bei 16° und 758,5 Mm.

Berechn. für $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_3CH_3\end{cases}$.		Gefunden.	
		I.	II.
C	35,9	35,7	—
H	7,8	7,9	—
N	8,4	—	8,6

Trimethyltaurin löst sich leicht in Wasser mit neutraler Reaction, krystallisirt daraus ohne Wasser; in Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Selbst bei 300° bleibt es noch unverändert. Durch Natronlauge wird daraus Trimethylamin frei.

Phenyltaurin und Cyanamid.

Phenyltaurocyamin: $C_2H_4\begin{cases}N(C_6H_5)(C(NH)NH_2)\\SO_2OH\end{cases}$.

Nach Engel's[1]) und Dittrich's[2]) Untersuchungen vereinigt sich Taurin, sowie Methyltaurin mit Cyanamid zu Körpern, welche dem Glycocyamin und Sarkosin analog sind.

Phenyltaurin, sowie Dimethyltaurin (s. unten) verhalten sich ebenso gegen Cyanamid. 0,4 Grm. des letzteren wurden mit 2 Grm. Phenyltaurin (in wässriger Lösung) im Rohr

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1597.

[2]) Dies. Journ. [2] 18, 72.

5 Stunden lang auf 100°—110° erhitzt. Der Rohrinhalt setzte Krystalle ab, welche, dem Phenyltaurin zwar täuschend ähnlich, doch das gesuchte Produkt der Umwandlung waren. Das Phenyltaurocyamin bildet glänzende Blättchen, krystallisirt ohne Wasser und reagirt neutral.

I. 0,1694 Grm. desselben gaben 0,086 Grm. H_2O u. 0,277 Grm. CO_2.
II. 0,2061 Grm. gaben 30,4 Ccm. N bei 15° und 767,7 Mm.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C	44,4	44,6	—
H	5,3	5,6	—
N	17,3	—	17,2

Dimethyltaurocyamin.

Durch Erhitzen von 1,5 Grm. Dimethyltaurin und 0,36 Grm. Cyanamid (in wässriger Lösung) auf 100°—110° und Eindunsten des Rohrinhalts erhält man einen Syrup, welcher allmählich harte Krystalle absetzt; diese, gut abgepresst, haben die Zusammensetzung von Dimethyltaurocyamin + 1 Mol. Wasser: $C_2H_4\begin{cases}N(CH_3)_2(CNNH_2)\\SO_2OH\end{cases} + H_2O$.

I. 0,5126 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0456 Grm. H_2O = 8,9 pCt., berechnet auf 1 Mol. 8,45.
II. 0,1702 Grm. bei 100° getrockneter Subst. gaben 0,1058 Grm. Wasser und 0,1929 Grm. CO_2.
III. 0,1324 Grm. Subst. gaben 25,2 Ccm. N bei 16° u. 758,5 Mm. Druck.

	Berechnet für trockne Substanz.	Gefunden. II.	III.
C	30,8	30,9	—
H	6,7	6,9	—
N	21,5	—	21,7

Das Dimethyltaurocyamin löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, hat schwach saure Reaction und schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

Allgemeine Bemerkungen. — Bestimmte Regelmässigkeit bezüglich der Löslichkeit und der Schmelztemperaturen obiger Taurinderivate ergeben sich nicht. Da Methyltaurin in Alkohol nicht, Dimethyltaurin darin einigermassen löslich ist, sollte man erwarten, Trimethyltaurin

werde noch leichter darin aufgenommen; jedoch ist dies nicht der Fall. In Wasser sind alle drei gleich leicht löslich. — Die Schmelztemperaturen der drei Methylderivate steigen derart, dass Methyltaurin bei 241°, Dimethyltaurin bei 275° (unter Zersetzung) schmilzt, das Trimethylderivat aber bei 300° noch unverändert ist.

Verbindungen der Abkömmlinge des Taurins mit Salzsäure konnten nicht gewonnen werden.

Die Ausbeute von den im Obigen beschriebenen Körpern ist sehr gut. Bei Anwendung der Aminsalze von β-Chloräthylsulfonsäure ist ein Ueberschuss freien Amins zu vermeiden, während bei Darstellung der Taurinderivate aus dem Silbersalz überschüssiges Amin zur Wirkung gelangen muss: ein Zeichen dafür, dass der Bildung jener Derivate die des betreffenden Aminsalzes voraufgeht.[1])

Cardiff, University College, März 1885.

Ueber die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus Lösungen, die Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten;

von

R. Schneider.

Im 22. Bande dieses Journals (S. 131—147) habe ich einen kurzen Auszug aus meiner im Januar 1880 erschienenen Schrift „über das Atomgewicht des Antimons“ gegeben, habe dabei indes nur den Abschnitt der Schrift etwas ausführlicher behandelt, der sich auf meine eigenen Arbeiten über den betreffenden Gegenstand und auf die von verschiedenen Seiten, besonders von Kessler[2]) dagegen erhobenen Einwände bezog. Bezüglich aller anderen Abschnitte der

[1]) In der Ueberschrift des vorhergehenden Aufsatzes von J. W. James (S. 411) steht irrthümlicher Weise β-Chlorpropionsäure statt β-Chloräthylsulfonsäure. (D. Red.)

[2]) Dies. Journ. [2] **21**, 114.

Schrift habe ich mich möglichst kurz gefasst; auch auf eine detailirte Wiedergabe dessen, was ich (im zweiten Abschnitt) zu Gunsten der Arbeit von Cooke[1]) und zur Entkräftung einiger ihm gemachter Einwürfe ausgesprochen hatte, habe ich bei Abfassung des Auszuges verzichten zu sollen geglaubt, weil Cooke selbst inzwischen die Veröffentlichung neuer, seine früheren Angaben bestätigender Untersuchungen in nahe Aussicht gestellt hatte.

Wenn ich jetzt und nachdem die Verhandlungen über das Atomgewicht des Antimons längst zum Abschluss geführt worden sind, noch einmal auf die citirte Schrift und zwar speciell auf den Theil derselben zurückkomme, der von Cooke's Arbeit handelt, so ist meine Absicht dabei lediglich die, an einige dort beschriebene Versuche zu erinnern, die ich damals angestellt habe, um gewisse gegen Cooke erhobene Einwände auf ihren Werth und ihre Berechtigung zu prüfen. Ohne diesen Versuchen, die sich auf die Fällung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers aus antimon- und weinsteinsäurehaltigen Lösungen bezogen, besondere Wichtigkeit beizulegen, glaube ich doch, dass dieselben unter analytischem Gesichtspunkte einige und vielleicht etwas mehr Beachtung verdienen, als sie bisher gefunden zu haben scheinen.

Bei Gelegenheit einer der zahlreichen, von Cooke ausgeführten Chlorbestimmungen (im $SbCl_3$) wurde beobachtet, dass sich aus einer *ungewöhnlich concentrirten* Lösung von Chlorantimon in Weinsteinsäure beim Stehen über Nacht neben dem daraus gefällten Chlorsilber etwas Silberbrechweinstein ausgeschieden hatte. Aus dieser Angabe glaubte Kessler den Schluss ziehen zu dürfen, dass in sämmtlichen Niederschlägen von Chlor-, Brom- und Jodsilber, die Cooke aus den weinsteinsauren Lösungen der entsprechenden Antimonverbindungen gefällt hatte, Silberbrechweinstein „occludirt" worden sei. Und diese „Occlusion" werde — so wurde weiter behauptet — selbst nicht dadurch verhindert, dass man einen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeide; sie

[1]) Proc. of the Amer. Acad. **12**, 1; Sill. Amer. Journ. [3] **15**, 41—49 u. 107—124; auch Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 255.

erfolge vom Momente der beginnenden Fällung an und nicht erst, wenn der Ueberschuss des Fällungsmittels hinzukomme.

Diese letztere Behauptung musste von vornherein als eine wenig begründete erscheinen. Um nur auf einen analogen Fall hinzuweisen, der laut und unzweideutig gegen dieselbe spricht, erinnere ich an den Verlauf der Reaction bei der maassanalytischen Bestimmung des Chlors nach dem bekannten Verfahren von Mohr. Die Schärfe und Brauchbarkeit dieses Verfahrens beruht doch eben darauf, dass bis zum Moment der *vollendeten Ausfällung* des Chlors nur Chlorsilber — ohne jede (bleibende) Beimengung von Silberchromat — abgeschieden wird, dass dagegen die letztere Verbindung erst nach Ueberschreitung jenes Momentes, das Ende der Reaction anzeigend, zur bleibenden Ausscheidung gelangt.

Es findet hier also vom Momente der *beginnenden Fällung* an keine „Occlusion" von Silberchromat statt, obgleich dies Salz in neutralen Flüssigkeiten, wie sie hier allein in Betracht kommen, ganz unlöslich ist. Sollte es sich im obigen Falle mit dem Silberbrechweinstein, der noch dazu (wenn auch nicht ganz leicht) löslich ist, anders verhalten haben? Wohl schwerlich.

Gerade deshalb aber, weil der Silberbrechweinstein durchaus nicht unlöslich ist (s. darüber w. u.), hatte auch die weitere Annahme von Kessler, dass bei den Fällungen der Halogene eine durch den unvermeidlichen Ueberschuss an Silberlösung bedingte nachträgliche Ausscheidung von Silberbrechweinstein erfolgt sein könne, wenig Wahrscheinlichkeit für sich, — umsoweniger, als jener Ueberschuss nach Cooke's ausdrücklicher Angabe bei allen Fällungen auf ein möglichst geringes Maass beschränkt wurde.

Ueberdies aber wird — wovon ich mich durch besondere Versuche überhaupt habe — aus mässig verdünnten Lösungen von Brechweinstein in Weinsteinsäure selbst durch einen stärkeren Zusatz von Silbernitrat kein Silberbrechweinstein gefällt.

Eine Lösung von 2 Grm. Brechweinstein und 6 Grm. Weinsteinsäure in etwa 400 Ccm. Wasser zeigte auf Zusatz

von 0,5 Grm. Silbernitrat, selbst nach zweitägigem Stehen (im Dunkeln) nicht die geringste Ausscheidung von Silberbrechweinstein.

Selbst in einer Lösung von 3 Grm. Brechweinstein und 6 Grm. Weinsteinsäure in 500 Ccm. Wasser, mit 1 Grm. Silbernitrat versetzt, war nach 24 Stunden noch keine Ausscheidung von Silberbrechweinstein zu bemerken.

Als ein fernerer Beweis dafür, dass die obige Annahme sich mit den Thatsachen nicht in Einklang befindet, darf das Ergebniss der folgenden Versuchsreihe angesehen werden.

Es wurden nahezu äquivalente Mengen von reinem Chlor-, Brom- und Jodkalium in Wasser gelöst und von jeder dieser drei Lösungen vier gleiche Volumina abgemessen. Von diesen je vier Proben gleicher Qualität wurden je zwei mit einer Auflösung von reinem Antimonoxyd in Weinsteinsäure versetzt und zwar in solchem Verhältniss, dass auf je 3 Atome der Halogene 1 Atom Antimon in der Lösung enthalten war.

Nachdem darauf sämmtliche Proben auf je 300 Ccm. verdünnt worden waren, wurden sie mit Silberlösung im geringen Ueberschuss gefällt. Gegen das Ende der Fällung wurde stark verdünnte Silberlösung in einzelnen Ccm. (1 Ccm. = 0,001 Grm. Ag) zugefügt und wenn das letzte Ccm. nicht mehr gewirkt hatte, noch ein solches zugesetzt, so dass der Ueberschuss an Silber etwa 0,002 — 0,0025 Grm. betrug.

Die Filtrationen wurden vorgenommen, sobald die Flüssigkeit sich nach öfterem Aufrühren der Niederschläge hinreichend geklärt hatten — etwa $1^1/_2$ Stunden nach der Fällung. — Selbstverständlich wurden die Fällungen, Filtrationen und Trocknungen der Niederschläge unter Abhaltung des Lichts ausgeführt.

Die folgende Zusammenstellung, in welcher unter I die Fällungen aus den reinen Chlor-, Brom- und Jodkaliumlösungen, unter II die aus den antimonhaltigen Lösungen herrührenden verzeichnet sind, giebt Auskunft über die erhaltenen Resultate.

	I.		II.	
	1.	2.	1.	2.
AgCl	1,3965 Grm.	1,396 Grm.	1,3955 Grm.	1,396 Grm.
AgBr	1,8225 „	1,822 „	1,822 „	1,82275 „
AgJ	2,2855 „	2,2865 „	2,286 „	2,28625 „

Wie man sieht, zeigen diese Zahlen untereinander keine grösseren Schwankungen, als sie durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt zu sein pflegen. Da demnach die Niederschläge der Versuchsreihe II im Durchschnitt nicht schwerer waren als die unter I erhaltenen, so durfte mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass dieselben auch Silberbrechweinstein nicht enthielten oder doch höchstens Spuren davon, die, weil innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegend, sich bei den vorstehenden Analysen der directen Beobachtung entziehen konnten.

Um indes mit noch grösserer Sicherheit über die heikle Frage nach der angeblichen „Occlusion" von Silberbrechweinstein entscheiden zu können, musste man auf eine directe Nachweisung dieser Substanz bedacht sein. Nach verschiedenen vergeblichen, in dieser Richtung angestellten Versuchen bin ich endlich bei einem Verfahren stehen geblieben, das in der That die directe Nachweisung sehr geringer Mengen von Silberbrechweinstein selbst dann gestattet, wenn dieselben — wie im vorliegenden Falle — relativ grossen Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodsilber beigemengt sind. Das Detail dieses Verfahrens ergiebt sich aus dem Folgenden.

Es ist bekannt, dass auf Zusatz von Silberlösung zu einer verdünnten Auflösung von Antimonoxyd in Kali in Folge der Ausscheidung von Silberoxydul[1]) sofort Schwärzung eintritt. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Behandlung von Silberbrechweinstein mit dünner Kalilösung: es tritt sofort (je nach der Concentration) Schwärzung oder Bräunung[2]) ein und zwar von solcher Intensität, dass selbst

[1]) Neben Silberoxydul scheiden sich hierbei auch Silberoxyd und Antimonoxyd aus, während antimonsaures Kali in Lösung übergeht (H. Rose, Traité complet de chim. anal. T. I, p. 264).

[2]) Bei Anwendung sehr stark verdünnter Kalilösung erscheint die Flüssigkeit rothbraun und ist anfangs ganz durchsichtig, lässt aber

sehr geringe Mengen von Silberbrechweinstein auf diese Weise noch deutlich angezeigt werden. Trägt man in dünne Kalilösung 1 Mgrm. Silberbrechweinstein (vorher mit Wasser zerrieben) ein, so zeigt die Flüssigkeit selbst nach der Verdünnung bis auf 100 Ccm. noch eine deutlich erkennbare rothbraune Färbung.

Da nun frischgefälltes Chlorsilber durch stark verdünnte Kalilösung nicht verändert wird, so musste sich, falls dasselbe Silberbrechweinstein beigemengt enthielt, dieser durch Zusatz von dünner Kalilösung nachweisen lassen. Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen, habe ich folgenden Versuch angestellt.

Von einer Chlorkaliumlösung von der Stärke der bei den obigen Versuchen (s. o. S. 423) angewandten wurden drei gleiche Portionen abgemessen und eine derselben mit weinsteinsaurem Antimonoxyd (in demselben Verhältniss wie oben) versetzt. Darauf wurden die drei Proben jede auf 300 Ccm. verdünnt und mit Silberlösung in geringem Ueberschuss gefällt. Die vollkommen (zuerst durch Decantiren, zuletzt auf dem Filtrum mit heissem Wasser) ausgewaschenen Niederschläge wurden durch Abspritzen vom Filter in gleich grosse Bechergläser übertragen und jeder Niederschlag in etwa 50 Ccm. Wasser vertheilt.

Nachdem zu dem einen der beiden aus reiner Chlorkaliumlösung gefällten Niederschläge 1 Mgrm. Silberbrechweinstein zugefügt worden war, wurden alle drei Proben mit der gleichen Menge dünner Kalilösung versetzt. Während die mit Silberbrechweinstein vermischte Probe sofort (besonders in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit) deutliche Bräunung zeigte, blieb der aus der antimonhaltigen Lösung gefällte Niederschlag *ebenso unverändert*, wie das aus reiner Chlorkaliumlösung gefällte Chlorsilber. Derselbe war also von Silberbrechweinstein völlig frei.

Auf ähnliche Weise habe ich je drei Proben (à etwa 2 Grm.) von frischgefälltem Brom- und Jodsilber (je eine

---

nach 24stündigem Stehen Flocken von schön rothbrauner Farbe fallen. Sollte unter diesen Umständen antimonsaures Silberoxydul entstehen?

Probe aus antimonhaltiger, je zwei aus antimonfreier Lösung gefällt) untersucht, habe mich aber dabei, da diese Verbindungen selbst von dünner Kalilösung schwach angegriffen werden, anstatt einer solchen einer dünnen Auflösung von kohlensaurem Kali bedient, die, ohne die Farbe des Brom- und Jodsilbers zu verändern, auf Silberbrechweinstein in ähnlicher Weise (nur etwas träger) wie dünne Kalilauge, d. h. unter Bräunung zersetzend einwirkt.

Im Uebrigen wurden diese Versuche ganz ebenso ausgeführt wie die mit Chlorsilber angestellten. Die dabei beobachteten Erscheinungen waren die folgenden:

Die beiden mit je 1 Mgrm. Silberbrechweinstein versetzten Niederschläge — wie alle anderen in je 50 Ccm. Wasser vertheilt — erschienen sehr bald nach Zusatz von kohlensaurem Kali während des Umrührens missfarbig, nach dem Absetzen in der überstehenden Flüssigkeit eine deutliche bräunlich-graue Trübung hinterlassend; dagegen behielten die beiden aus den antimonhaltigen Lösungen gefällten Niederschläge — ganz ebenso wie die beiden Fällungen von reinem Brom- und Jodsilber — nach dem Zusatz von kohlensaurem Kali *ihre rein gelblich-weise resp. hellgelbe Farbe dauernd bei*, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erschien.

Nach den Ergebnissen dieser sämmtlichen Versuche, darf es wohl als erwiesen gelten, *dass, wenn eines der Halogene aus Lösungen, die zugleich Antimonoxyd und Weinsteinsäure enthalten, durch Silberlösung gefällt wird, bei hinreichender Verdünnung der Flüssigkeit und bei Anwendung eines möglichst geringen Ueberschusses von Silberlösung Niederschläge erhalten werden, in denen Silberbrechweinstein in nachweisbarer Menge nicht enthalten ist.*

Cooke ist, wenn auch auf anderen Wegen, zu ganz demselben Resultat gelangt.

Bekanntlich haben sich Cooke's spätere Untersuchungen über das Atomgewicht des Antimons[1]) im Vorzuge und fast

[1]) S. darüber: Vorläufige Mittheilung in Proc. of the Amer. Acad. **15**, 251 (März 1880); auch Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 951. Ferner die ausführlichen Bericht in Proc. of the Amer. Acad. **17**, 1—28 (Mai 1881).

ausschliesslich auf eine möglichst genaue Ermittelung der Zusammensetzung des Bromantimons bezogen, weil diese Verbindung nach ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten, besonders aber wegen der Sicherheit, mit der ihre Reindarstellung gelingt, vor anderen geeignet erschien, als Basis für die Atomgewichts-Bestimmung zu dienen.

Deshalb war es für ihn von besonderer Wichtigkeit, gerade für das bei den einzelnen Bestimmungen (aus der weinsteinsauren Lösung des Antimonbromids) gefällte Bromsilber den Beweis zu erbringen, dass dasselbe von beigemengtem Silberbrechweinstein völlig frei gewesen sei. Diesen Beweis hat Cooke dadurch geliefert, dass er bei zwei Proben des gefällten Bromsilbers, deren Gewicht zwischen 4 und 5 Grm. schwankte, zunächst das Gewicht nach dem Trocknen des Niederschlags bei 150° bestimmte, dann nach dem Erhitzen desselben bis zum Schmelzen. In dem einen Falle wurde bei der zweiten Wägung eine Gewichtsabnahme um 0,1 Mgrm., im zweiten eine solche von 0,2 Mgrm. beobachtet. Daraus ergiebt sich mit einfacher Consequenz, dass das Bromsilber keine Weinsteinsäure und folglich auch keinen Silberbrechweinstein in deutlich nachweisbarer Menge enthielt.

Ferner hat Cooke aus den Löslichkeitsverhältnissen des Silberbrechweinsteins, die er genau bestimmte — (und zwar dahin, dass 1 Theil dieses Salzes sich in 100 Theilen siedenden und in etwas weniger als 500 Theilen Wassers von mittlerer Temperatur löst) —, gefolgert und gewiss mit Recht gefolgert, dass die Möglichkeit einer Mitfällung von Silberbrechweinstein mit den aus weinsteinsaurer Lösung abgeschiedenen Niederschlägen von Chlor-, Brom- und Jodsilber unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen völlig ausgeschlossen erscheine. Seine darauf bezüglichen Worte lauteten:

„There is obviously therefore no danger of the formation of this product (silver emetic) in the precipitation of chlorine, bromine, or jodine from solutions of the antimony compounds of these elements in tartric acid, unless the excess of silver nitrate is very large and the solutions very concentrated; and although we have most carefully looked

for it in the precipitate we have never discovered it, except under the peculiar conditions described in our former paper, and our fear, that it might be occluded by these precipitates was wholly infounded."

Wie man bemerken wird, stimmen diese Worte ihrem Sinne nach mit denen, in denen ich oben (vor. S.) die Ergebnisse meiner eigenen, schon früher gemachten Beobachtungen zusammengefasst habe, vollkommen überein.

Berlin, im April 1885.

Ueber fractionirte Destillation im Wasserdampfstrome;

von

F. Rasiński.[1])

(Zweite vorläufige Mittheilung.)

Im letzten Hefte der Berliner Berichte ist eine Mittheilung von Hrn. Lazarus über die fractionirte Destillation im Wasserdampfstrom erschienen. Da ich mich seit einiger Zeit mit dem Studium derselben Methode in ihrer Anwendung auf die Untersuchung des bakischen Erdöls beschäftige — worüber von mir in diesem Journal[2]) eine kurze Notiz veröffentlicht ist — so erlaube ich mir bei dieser Gelegenheit etwas Näheres hier mitzutheilen.

1) Die zuerst von Mendelejew[3]) bei der gewöhnlichen Destillation beobachteten Krümmungen der Destillations-

---

[1]) Der Gesellschaft der poln. Naturforscher zu Lwów, 6. März 1885 vorgelegt.

[2]) Bd. 29, 39.

[3]) Journ. d. russ. chem. Ges. Protocoll 1883, S. 189. Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 1225.

curven[1]) habe auch ich bei dieser Methode feststellen können.[2])

3) Vor der Entstehung dieser Curvenkrümmungen lässt sich ein Anhäufen der Fractionen an gewissen Punkten der Curve wahrnehmen, aus welchen sich nach wiederholten Destillationen die genannten Beugungsstellen ausbilden.

Diese Anhäufungs- und Krümmungserscheinungen wiederholen sich nach gleichen Intervallen in der Achse der specifischen Gewichte, wie es aus nebenstehenden Zahlen zu ersehen ist:

	1.	2.	3.	4.
Die Anhäufungs- und Krümmungspunkte	·7797	·7963	·8128	·8296
Intervalle		·0166	·0165	·0168

Diese Erscheinungen sind erst bei der 8.—9. Destillation zu beobachten. Ich erwarte noch eine fünfte Krümmung beim specifischen Gewichte 0,846—0,847, um sie aber nachweisen zu können, brauche ich noch einige Destillationen auszuführen.

4) Die Maximal- und Minimalpunkte der Krümmungen entfernen sich mit jeder folgenden Destillation von einander, wie es aus der beigeführten Tabelle folgt:

Dest.	die erste Krümmung	die zweite Krümmung	die dritte Krümmung
9	0 bei ·7797	·0002 von ·7962—·7964	0 bei ·8128
10	·0005 von ·7795—·7800	·0012 ·7957—·7969	·0002 von ·8127—·8129
11	·0013 ·7792—·7805	·0023 ·7951—·7974	
12		·0028 ·8949—·7977	
13		·0035 ·7944—·7979	·0013 ·8122—·8134
14	·0032 ·7780—·7813		
16	·0051 ·7771—·7822		
18	·0058 ·7766—·7824		
20	·0068 ·7762—·7830		
21[3])	·0074 ·7758—·7832		
24	·0083 ·7752—·7835		

[1]) Auf der Abscisse — die Temperaturen auf der Ordinate — die entsprechenden specifischen Gewichte der Fractionen.

[2]) Die Abscissen = die Volumverhältnisse der überdestillirten Wasser- und Oelmengen, die Ordinaten = die entsprech. spec. Gew.

[3]) Nach zwanzig Destillationen im Wasserdampfstrome wurde das Oel auf gewöhnliche Weise fractionirt.

5) Nachdem sich die erwähnten Anhäufungen auf beschriebenen Weise in Krümmungen aufgelöst haben, kommen sie wieder zum Vorschein, wobei sie jedoch mit den Maximum- und Minimumpunkten der Krümmung nicht zusammenfallen.

Indem ich mich für diesmal mit dieser kurzen Mittheilung begnüge, beeile ich mich hier hinzuzufügen, dass diese Notiz keineswegs die Absicht hat, Hrn. Lazarus das Recht, dieses Gebiet zu bearbeiten, absprechen zu wollen: sie ist nur durch den Wunsch veranlasst worden, ihrem Autor die Möglichkeit zu gestatten, sobald das im Ansammeln begriffene Material es ihm erlauben wird, über die Frage der Anwendbarkeit dieser Methode noch Manches mitzutheilen.

Petersburg, Mendelejew's Laborat., im März 1885.

Ueber Ferrocyanverbindungen;

von

A. Étard und G. Bémont.[1])

Erhitzt man trocknes Ferrocyankalium im luftleeren Raume, bis es teigige Beschaffenheit annimmt, so zersetzt sich ein Theil desselben in Cyankalium, welches man mit Alkohol extrahiren kann, und in das Salz Williamson's gemäss folgender Geichung:

$$2\,Fe(CN)_6K_4 = 6\,KCN + Fe(CN)_6\,FeK_2.$$

Das letztere, in Wasser unlöslich, bildet grosse gelbe Krystalle; es wird bei Rothgluth in Cyankalium, Cyan und Eisen zersetzt:

$$Fe(CN)_6\,FeK_2 = 2KCN + 2(CN)_2 + Fe_2.$$

Dies sind auch unter anderen Bedingungen die Zersetzungsprodukte des Ferrocyankaliums.

---

[1]) Aus Compt. rend. **100**, 108.

Durch Zusammenbringen von Ferrocyanverbindungen mit Ammoniaksalzen, insbesondere Chlorammonium, entstehen verschiedene Körper, deren Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

Bunsen hat früher eine derartige Verbindung:

$$Fe(CN)_6(NH_4)_4 + 2H_4NCl$$

untersucht.

Durch Eintröpfeln einer Lösung von Ferrocyankalium in eine siedende Salmiaklösung setzen sich bei Abschluss der Luft beide Salze um in Cyanammonium, Chlorkalium und das obige Salz Williamson's:

$$2Fe(CN)_6K_4 + 6H_4NCl = 6H_4NCN + 6KCl + Fe(CN)_6FeK_2.$$

Lässt man die Salze in kalt gesättigter Lösung auf einander wirken, und zwar so, dass gleiche Volume beider (Ferrocyankalium in erbsengrossen Stücken) mit dem zweifachen Volum Wasser von 25° geschüttelt werden, so setzt sich ein sandiges Pulver ab, welches aus Wasser (von 35° bis 40°) in gelblichen, das Licht stark brechenden Krystallen erhalten wird. Dieses Salz hat die Zusammensetzung:

$$Fe(CN)_6.(H_4N)_3K.2H_4NCl.$$

Ferrocyanammonium lässt sich durch Sättigen von Ferrocyanwasserstoff mit Ammoniak und Fällen der Lösung mit Alkohol in festem Zustande gewinnen; versucht man die wässrige Lösung einzudunsten, so zerlegt es sich unter Abspaltung von Cyanammonium. — Mit Salmiak zusammengebracht, bildet dasselbe das bekannte Doppelsalz:

$$Fe(CN)_6.(NH_4)_4.2H_4NCl,$$

welches sich bemerkenswerther Weise leicht in Cyanammonium und Eisenchlorür zersetzt: ein Beweis mehr dafür, dass in den Ferrocyanverbindungen das Eisen als zweiwerthiges Metall enthalten ist.

Ueber Verbindungen von arseniger Säure und Arsensäure;

von

A. Joly.[1])

Beim Oxydiren der arsenigen Säure mit Salpetersäure resultirt zuweilen ein saures Liquidum. welches, nach seinen reducirenden Eigenschaften zu urtheilen, noch arsenige Säure enthält. Durch Concentriren solcher Lösungen setzen sich daraus kleine, nadelförmige Krystalle ab, welche die Zusammensetzung: $2\,As_2O_5 . 3\,As_2O_3 + 3\,H_2O$ haben. Reichlich entsteht diese Verbindung durch gelindes Erwärmen von 100 Grm. As_2O_3 mit 25—30 Ccm. concentrirter Salpetersäure; kurz nachdem die Reaction unter Entwicklung rother Dämpfe in Gang gekommen ist, erstarrt die Masse zu einem Gemisch obiger Verbindung und arseniger Säure.

Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich die Doppelverbindung in ihre Componenten. — Sie ist übrigens nicht die einzige, bei obigem Processe sich bildende. Lässt man dabei eine grosse Menge der arsenigen Säure unoxydirt, so entsteht eine, in rectangulären Blättchen krystallisirende Verbindung: $As_2O_5 . 2\,As_2O_3$ (+ aq). Ist dagegen Arsensäure im Ueberschuss vorhanden, so resultirt eine in feinen Nadeln krystallisirende: $As_2O_5 . As_2O_3$ (+ aq). Auch die beiden letzten Verbindungen werden durch Wasser zerlegt.

[1]) Auszug aus Compt. rend. **100**, 1221.

Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Zweite Abhandlung.

Das Verdünnungsgesetz.

1. Einleitung. Der unerwartet grosse Wechsel, welchen die Reactions- und die dieser proportionale elektrische Leitfähigkeit schwacher Säuren bei zunehmender Verdünnung zeigt[1]), scheint die Bedeutung der von mir nach verschiedenen Methoden übereinstimmend gefundenen Affinitäts- oder Reactionswerthe der Säuren auf ein ziemlich geringes Maass herabzudrücken. Denn wenn auch die Gültigkeit derselben Zahlenwerthe für die Reactionsfähigkeit unabhängig von der besonderen Art der Reaction bestehen bleibt und diese somit unzweifelhaft das messen, was man die Affinität oder Stärke der Säuren nennt, so kann doch der Charakter von Naturconstanten nicht ferner Werthen beigelegt werden, die unter Umständen bei wechselnder Verdünnung sich wie 1 zu 100 ändern.

Die Frage nach den Gesetzen, welchen die Reactions- oder, was dasselbe ist, die elektrische Leitfähigkeit der Säuren unterliegen, musste daher erheblich vertieft werden, insbesondere musste erforscht werden, ob nicht der Einfluss der Verdünnung, der bald so überaus gross, bald sehr gering ist, sich selbst gesetzmässig darstellen lässt. Ich hoffe nun zeigen zu können, dass derartige Gesetze allerdings vorhanden sind. Es hat sich ergeben, dass der Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der verschiedensten Säuren durch eine und dieselbe Function ausgedrückt wird, dergestalt, dass die Natur der Säure eine Constante in derselben bestimmt. Diese Constante lässt sich aus einer einzigen Beobachtung ableiten, und durch sie ist die jedem anderen Verdünnungsgrade zugehörige Leitfähigkeit im Voraus gegeben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 228 (1884).

Ich beeile mich, hinzuzufügen, dass dies nur für verdünnte Lösungen, deren Gehalt 2—3 Proc. nicht übersteigt, von mir nachgewiesen ist. Wie sich concentrirte Säuren verhalten, muss noch besonders untersucht werden. Ferner treten bei mehrbasischen Säuren, in denen sich verschiedene Wasserstoffatome an der elektrolytischen Leitung betheiligen, entsprechend mehr Constanten ein, wie das späterhin genauer erörtert werden wird.

2. Die moleculare Leitfähigkeit. Die Erkenntniss einer derartig allgemeinen Beziehung ist mir durch den schon früher[1]) von mir dargelegten Begriff der molecularen Leitfähigkeit möglich geworden. In seiner grossen Arbeit über das Leitvermögen wässriger Lösungen hat F. Kohlrausch darauf hingewiesen, wie der in der Physik gebräuchliche, auf bestimmte Dimensionen bezogene Begriff der elektrischen Leitfähigkeit sich auf Lösungen nicht ohne Zwang, ja Unnatürlichkeit anwenden lässt.[2]) Kohlrausch sucht diesem Uebelstande dadurch zu entgehen, dass er die „physikalisch" bestimmte Leitfähigkeit der Lösungen mit der in gleichen Volumen enthaltenen relativen Anzahl elektrolytisch leitender Moleküle in Beziehung setzt. Indem er die Abhängigkeit beider durch eine empirische Gleichung darstellt und in dieser die Zahl der Moleküle unbegrenzt abnehmen lässt, gelangt er zu einem Grenzwerth, dem sich das Verhältniss zwischen Leitfähigkeit und Molekülzahl bei unendlicher Verdünnung annähert, und den er als das „moleculare Leitungsvermögen des Stoffes in wässriger Lösung" bezeichnet.

Den so definirten Werthen haftet indessen die ganze, vom Autor selbst hervorgehobene Bedenklichkeit einer Extrapolation aus einer empirischen Formel, welche eine rationelle Bedeutung sicher nicht hat, an, und macht die darauf gegründeten Schlüsse unsicher. Ich habe deshalb, um mit unzweideutigen Grössen rechnen zu können, die Entwickelung nach dem Vorgange von Lenz noch einen Schritt weiter

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 227 (1884).
[2]) Wied. Ann. **6**, 13, Anmerk. (1879).

geführt als Kohlrausch, indem ich das Leitvermögen durch die „Molekülzahl“ m dividirte und somit nicht auf gleiche Querschnitte, sondern auf solche, die eine gleiche Anzahl leitender Moleküle enthalten, bezog. In meiner ersten Abhandlung habe ich die einfache und anschauliche Vorstellung dargelegt, zu welcher der so definirte Begriff der molecularen Leitfähigkeit in Bezug auf die elektrolytischen Vorgänge führt: sie ist nichts als die Geschwindigkeit, mit welcher die elektrolytischen Theilmoleküle den Transport der Elektricität ausführen.

Um das Gesagte in Formeln zu fassen, sei k die wie gewöhnlich definirte specifische Leitfähigkeit und v das Volum der Lösung, welche das Moleculargewicht des Elektrolyts (in Grammen) enthält, oder mit anderen Worten, ihr Molecularvolum. Alsdann ist nach meiner Definition das moleculare Leitvermögen $m = kv$. Ist statt v das Gewicht p des Stoffes in 100 Theilen der Lösung, und das specifische Gewicht s derselben gegeben, so ist ihr Molecularvolum $v = \frac{100\,A}{ps}$, wo A das Moleculargewicht darstellt, und für das moleculare Leitvermögen erhält man somit $m = \frac{100\,Ak}{ps}$.

3. Experimentelle Methoden. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind sämmtlich nach der Methode von Kohlrausch, für deren Zuverlässigkeit ich noch neuerdings Belege gebracht habe, gemacht worden. Ohne dies ausgezeichnete Verfahren hätte ich die Arbeit schwerlich ausführen können. Die Anordnung war die gewohnte; als Widerstandsgefässe benutzte ich ein U-förmiges, nach Kohlrausch für besser leitende Flüssigkeiten und für schlechter leitende die Vorrichtung von Arrhenius, mit einer Electrodenentfernung von etwa 5 Mm. Die Widerstandscapacität beider Gefässe verhielt sich etwa wie 1:30; die Widerstände der Lösungen schwankten darin zwischen 10 und 8000 S und liessen sich somit noch gut messen.

Ein Widerstandskasten von E. Hartmann von 0,1 bis 4000 S diente zum Vergleich.

Die Lösungen der Säuren untersuchte ich in Verdünnungen, welche wie die ganzen Potenzen von zwei zunahmen. Zwei Pipetten von je 10 Ccm. waren so graduirt, dass die eine, nachdem sie 5 Minuten lang zum Abtropfen auf Fliesspapier gestanden hatte, bis zum Strich genau so viel Wasser aufnahm, als die andere bei freiwilligem Ausfluss unter Abblasen des letzten Tropfens hergab. Nachdem von der Ausgangslösung 20 Ccm. in das Widerstandsgefäss gegeben waren und die Widerstandsmessung ausgeführt war, wurden mittelst der ersten Pipette 10 Ccm. der Lösung entfernt und durch 10 Ccm. Wasser aus der zweiten Pipette ersetzt. In derselben Weise geschah innerhalb des Widerstandsgefässes die weitere Verdünnung, die ich gewöhnlich bis zur 13. oder 14. Potenz (gleich 8192 und 16386 Lit. pro Aeq., entsprechend 0,1 bis 0,3 Mgrm. Substanz im Messgefäss) fortsetzte. Dieses Verfahren erwies sich als das beste; insbesondere war die vorgängige Herstellung der Lösungen in besonderen Gefässen viel grösseren Fehlerquellen durch Spuren von Verunreinigungen ausgesetzt, die sich bei den sehr geringen Substanzmengen sehr fühlbar machten.[1])

Die Widerstandsgefässe standen in einem Thermostat, welcher innerhalb eines Zehntelgrades die Temperatur von 25° hielt. In demselben befand sich gleichfalls der zur Verdünnung dienende Wasservorrath, sodass ich zwischen den

---

[1]) Ich habe mich bei dieser Gelegenheit überzeugt, wie schwer es ist, Glasflächen vollkommen zu reinigen. Ein Glas, welches mit Salzsäure und darauf fünf oder sechs Mal mit Wasser ausgespült war, gab an eine sehr verdünnte Essigsäure noch Salzsäure in kleinen Mengen ab, was sich durch eine deutliche Zunahme des Leitvermögens verrieth. Auch das Ausspülen mit heissem Wasser half nicht viel. War Kalilauge in dem Glase gewesen, so nahm das Leitvermögen der Säure durch partielle Neutralisation allmählich ab. Freilich handelt es sich hier um sehr geringe Substanzmengen, wie sie eben nur durch Widerstandsmessungen ermittelt werden können. Gläser, die innerhalb 24 Stunden keinen merklichen Einfluss auf ihren Inhalt ausübten, erhielt ich durch fünf Minuten langes Ausblasen mit Wasserdampf und darauf folgendes Trockenblasen mit erwärmter Luft.

einzelnen Messungen keine Zeit mit dem Abwarten der constanten Temperatur zu verlieren brauchte.

Das Verfahren der Verdünnung schliesst sich somit ganz dem von S. Arrhenius in seiner mehrfach citirten Arbeit benutzten an, nur dass die umständliche Wägung durch die viel bequemere Messung ersetzt war. Ich war anfangs im Zweifel, ob nicht das Platinschwarz der Elektroden merkliche Mengen des gelösten Stoffes adsorbire, welche bei zunehmender Verdünnung allmählich wieder abgegeben wurden und so die Messungen fehlerhaft machten. Das konnte ich indessen einfach prüfen, indem ich einmal die Lösung durch successives Verdünnen im Messgefäss, das andere Mal unmittelbar in einem graduirten Kolben herstellte. Wiederholte Versuche ergaben, dass die Lösungen übereinstimmten, sodass die angedeutete Fehlerquelle jedenfalls nur von geringem Betrage ist. Beispielsweise zeigte Bromwasserstoffsäure, 81 Grm. auf 256 Liter:

direct verdünnt	459,0
successive verdünnt	459,8.

4. Der Grenzwerth der molecularen Leitfähigkeit. In den nachstehenden Tabellen finden sich für einige, das höchste Leitvermögen besitzende Säuren die Messungen der molecularen Leittähigkeit. Die Tabellen enthalten unter v die Volume in Litern, welche das Moleculargewicht der Säuren in Grammen enthalten, unter p die Verdünnungsexponenten, d. h. die Exponenten der Potenzen von 2, welche der Verdünnung v entsprechen, sodass immer $v = 2^p$, unter m_1, m_2 und m die zweimal unabhängig bestimmten molecularen Leitfähigkeiten für die entsprechende Verdünnung sowie deren Mittelwerth, sämmtlich ausgedrückt in zufälligen Einheiten.

Tab. I. Chlorwasserstoff, HCl.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	77,7	78,2	77,9
2	4	80,8	80,9	80,9
3	8	83,7	83,5	83,6
4	16	85,5	85,3	85,4

p	v	m_1	m_2	m
5	32	87,1	86,8	87,0
6	64	87,9	88,3	88,1
7	128	88,7	88,6	88,7
8	256	89,0	89,4	89,2
9	512	89,7	89,5	89,6
10	1024	89,8	89,2	89,5
11	2048	89,7	89,2	89,5
12	4096	88,9	88,3	88,6
13	8192	87,2	86,0	86,6
14	16384	83,2	—	83,2

Tab. II. Bromwasserstoff, HBr.

1	2	80,3	80,4	80,4
2	4	83,4	83,3	83,4
3	8	85,1	85,0	85,1
4	16	86,5	86,6	86,6
5	32	87,8	88,0	87,9
6	64	88,7	89,0	88,9
7	128	89,5	89,2	89,4
8	256	89,6	89,6	89,6
9	512	89,6	89,8	89,7
10	1024	89,2	89,7	89,5
11	2048	88,5	89,2	88,9
12	4096	87,3	87,8	87,6

Tab. III. Jodwasserstoff, HJ.

1	2	80,8	80,0	80,4
2	4	83,2	83,2	83,2
3	8	85,0	84,8	84,9
4	16	86,6	86,2	86,4
5	32	87,9	87,2	87,6
6	64	88,8	88,6	88,7
7	128	89,8	89,0	89,4
8	256	89,9	89,4	89,7
9	812	89,8	89,6	89,7
10	1024	89,4	89,1	89,3
11	2048	89,2	88,8	89,0
12	4096	87,8	87,8	87,8

Die Jodwasserstoffsäure enthielt Spuren von Schwefelwasserstoff, auch waren die Elektroden mit diesem Gase behandelt worden, da sonst unter ihrem Einflusse der Jodwasserstoff alsbald oxydirt wurde und die Lösung unter

Braunfärbung eine merklich verminderte Leitfähigkeit annahm. Bei den eben mitgetheilten Versuchen war die Säure bis zum Schluss volkommen farblos geblieben.

Tab. IV. Salpetersäure, $HO.NO_2$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	77,8	77,9	77,9
2	4	80,5	80,2	80,4
3	8	82,8	82,7	82,8
4	16	84,8	84,9	84,9
5	32	86,6	86,2	86,3
6	64	87,2	87,5	87,4
7	128	88,0	88,4	88,2
8	256	88,3	88,5	88,4
9	512	88,7	88,9	88,8
10	1024	88,7	89,0	88,9
11	2048	88,1	88,2	88,2
12	4096	86,7	86,7	86,6
13	8192	83,6	83,9	83,7

Tab. V. Chlorsäure, $HO.ClO_2$.

1	2	77,9	77,9	77,9
2	4	80,1	80,3	80,2
3	8	82,2	82,3	82,3
4	16	83,9	84,0	84,0
5	32	85,2	85,3	85,3
6	64	86,4	86,4	86,4
7	128	88,0	87,7	87,9
8	256	88,8	88,5	88,7
9	512	88,8	88,5	88,7
10	1024	88,6	88,5	88,6
11	2048	87,8	86,8	87,3
12	4096	86,0	85,4	85,7

Tab. VI. Ueberchlorsäure, $HO.ClO_3$.

1	2	79,2	79,0	79,1
2	4	82,2	82,1	82,2
3	8	84,6	84,5	84,6
4	16	86,0	86,3	86,2
5	32	88,3	87,9	88,1
6	64	89,1	89,2	89,2
7	128	89,3	90,0	89,7
8	256	89,8	90,0	89,9

p	v	m_1	m_2	m
9	512	89,6	90,0	89,8
10	1024	89,6	89,9	89,8
11	2048	89,1	88,7	89,3
12	4096	88,6	86,0	87,8

Den vorstehenden Zahlenreihen ist folgendes gemeinsam. Bis zur Verdünnung 1024 zeigen sämmtliche ein Wachsthum des molecularen Leitvermögens mit steigender Wassermenge; dieses strebt einem Maximum zu, welches bei den verschiedenen Säuren annähernd gleich ist. Der höchste beobachtete Werth ist für:

Chlorwasserstoff.	89,6
Bromwasserstoff.	89,7
Jodwasserstoff	89,7
Salpetersäure	88,9
Chlorsäure	88,7
Ueberchlorsäure.	89,9
Mittel	89,4

Die Abweichungen der einzelnen Werthe vom Mittel betragen in einem Falle $^3/_4$ Proc., sonst viel weniger.

Die Abnahme, welche sich darüber hinaus zeigt, glaube ich nicht in der Natur der Sache, sondern in Versuchsfehlern begründet.[1]) Das destillirte Wasser ist ja, wie Kohlrausch gezeigt hat, auch bei sorgsamster Darstellung von fremden Stoffen nicht frei. Ich habe das, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, unter meiner Aufsicht mit möglichster Vorsicht destilliren lassen; es war bedeutend reiner, als das bei meinen früheren Versuchen benutzte, zeigte aber trotzdem noch ein merkliches Leitvermögen. Dasselbe betrug etwa 0,000 000 000 2 oder $10^{10} \times 2$, während Kohlrausch's reinstes Wasser[2]) $10^{10} \times 0{,}7$, und das von ihm für seine neuesten Versuche mit stärkster Verdünnung verwendete $10^{10} \times 1{,}5$ besass.

---

[1]) Vergl. Arrhenius, Bih. till K. Svensk. Ak. Handl. 8, No. 13 (1884).

[2]) Pogg. Erg. 8, 1 (1878).

Nun bestanden die Verunreinigungen meines Wassers wesentlich aus basischen Körpern, theils mechanisch mitgerissenen Carbonaten von Kalk und Magnesia, theils mitdestillirtem Ammoniumcarbonat, denn ich hatte, um den sehr störenden Kohlensäuregehalt zu binden, etwas Aetzkalk in den Dampfkessel gegeben. Bei den maximalen Verdünnungen bildeten sich demgemäss aus einem merklichen Theil der Säuren die entsprechenden Salze. Bedenkt man, dass bei einer Verdünnung von 1024 Lit. die 20 Ccm. Lösung im Versuchsgefäss nicht mehr als 0,7 Mgrm. Salzsäure enthalten und dass, wenn 2 Proc. davon, also 0,014 Mgrm., neutralisirt werden, dies schon eine Verminderung der Leitfähigkeit um mehr als 1 Proc. ausmacht[1]), was sicher von den Versuchsfehlern zu unterscheiden ist, so sieht man, dass ein Gehalt des destillirten Wassers an fremden Stoffen, welcher weniger als ein Milliontel beträgt, die Erscheinung der Abnahme der molecularen Leitfähigkeit erklärt. Der Einfluss muss proportional der Verdünnung wachsen; in der That erfolgt, wie man aus den Tabellen ersieht, die Abnahme des molecularen Leitvermögens über 1024 Lit. hinaus in beschleunigter Weise.

Neuerdings[2]) hat F. Kohlrausch gegen diese Erklärung den Einwand geltend gemacht, dass auch Alkalien die Abnahme bei äusserster Verdünnung zeigen. Der fragliche Stoff müsste also die Eigenschaft haben, sowohl Säuren wie Alkalien zu neutralisiren. Diese Eigenschaft besitzt nun das Ammoniumcarbonat, welches ich für die wesentlichste Verunreinigung des destillirten Wassers halte, wirklich. Mit Salzsäure bildet es Chlorammonium und Kohlensäure, welche beide schlechter leiten, als erstere, und mit Alkalien zersetzt es sich zu Carbonaten und freiem Ammoniak, denen gleichfalls geringe Leitfähigkeit zukommt. Ich habe, um diese Ansicht zu prüfen, zu einem halben Liter Wasser einige Tropfen Ammoniumcarbonatlösung gesetzt und mit diesem absichtlich verunreinigten Wasser die successiven

[1]) Die Salzsäure leitet rund dreimal besser, als ihre Salze.

[2]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1885, No. 2, S. 79.

Verdünnungen sowohl bei Salpetersäure wie bei Kali vorgenommen; bei beiden traten die charakteristischen Maxima und die darauf erfolgende beschleunigte Abnahme der molecularen Leitfähigkeiten schon bei mässiger Verdünnung auf das deutlichste hervor. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

Salzsäure			Kali		
0	1	94,7	0	1	57,30
1	2	97,6	1	2	60,86
2	4	100,6	2	4	62,69
3	8	101,5	3	8	63,12
4	16	99,4	4	16	62,29
5	32	92,3	5	32	58,70
6	64	75,6	6	64	50,61
7	128	41,2	7	128	39,29

Die Abnahme ist beim Kali nicht so stark, wie bei der Salzsäure, weil durch die vollständige Neutralisation des ersteren das Leitvermögen nur auf etwa die Hälfte, bei der Salzsäure dagegen auf ein Drittel reducirt wird.

Ich glaube daher berechtigt zu sein, die fragliche Abnahme als eine zufällige Erscheinung fernerhin ausser Acht zu lassen. Für den Einfluss der Verdünnung auf die moleculare Leitfähigkeit gilt — zunächst für die genannten Säuren, aus gleich zu erörternden Gründen aber auf alle anderen übertragbar — der Satz:

Bei zunehmendem Wassergehalte nimmt das moleculare Leitvermögen der Säuren andauernd zu, um sich asymptotisch einem constanten Grenzwerthe anzunähern, welcher von der Natur der Säure nicht abhängt.

Ob der zweite Theil des Satzes in aller Strenge gilt, und die Unterschiede, welche an den wirklich beobachteten Maximalwerthen sich zeigen, in Versuchsfehlern ihren Grund haben, lässt sich noch nicht sicher entscheiden. Die beobachteten Maxima sind eben noch nicht Grenzwerthe, da an ihnen sich schon die erwähnten Einflüsse geltend machen, durch welche das Leitvermögen herabgedrückt wird. Sind nun die Säuren so beschaffen, dass die Annäherung an die Grenzwerthe erst bei höheren Verdünnungen erfolgt, so wird

unter dem Conflict der Zunahme durch die Verdünnung und der Abnahme durch die theilweise Neutralisation das wirklich beobachtete Maximum entfernter vom Grenzwerth ausfallen, als bei stärkeren Säuren, und gleichzeitig wird der Verdünnungsgrad, bei welchem das Maximum eintritt, erst später erreicht.

In der That hat die bestleitende Säure, die Ueberchlorsäure, ihr Maximum schon bei 216 Lit., während die Chlorsäure, welche durchweg die kleinsten Werthe aufweist, dasselbe erst zwischen 512 und 1024 erreicht, und dabei noch um etwas mehr als 1 Proc. gegen jene zurückbleibt. Die übrigen Säuren haben zwischenliegende Werthe.

Was indessen noch gewichtiger zu Gunsten einer vollkommenen Gleichheit des Grenzwerthes bei allen Säuren spricht, ist die Regelmässigkeit, welche sich bei den molecularen Leitvermögen zeigt, welche verschiedenen Verdünnungsgraden angehören. Trotz der geringen Unterschiede der entsprechenden Werthe erweist sich eine Säure, welche bei irgend einer Verdünnung besser leitet, als eine andere, auch bei jeder anderen Verdünnung besser leitend und umgekehrt, wobei die Unterschiede mit steigender Verdünnung immer kleiner werden. Hierdurch wird die Vermuthung nahe gelegt, dass, wenn bei steigender Verdünnung der Einfluss der fremden Stoffe vermieden werden könnte, alle Reihen sich immer mehr nähern und schliesslich in einen gemeinsamen Grenzwerth zusammenfallen würden.

Der Betrag dieses Grenzwerthes würde in den benutzten Einheiten mit einiger Wahrscheinlichkeit auf 90,0 zu beziffern sein.

5. Das Verdünnungsgesetz. Die Frage, ob für alle Säuren dasselbe gilt, was sich soeben für die sechs stärksten und bestleitenden unter ihnen sich ergeben hat, lässt sich nicht direct durch den Versuch beantworten, da schon bei einer Verdünnung von 512 bis 1024 Liter die Störungen durch die Unreinheit des Wassers ihren Einfluss auszuüben beginnen und die Resultate weiterer Verdünnungen

unzuverlässig machen. Die Beantwortung wird daher abhängig sein von der Möglichkeit, aus dem Verhalten der Säuren bei geringeren Verdünnungen einen Schluss auf dasselbe bei grösseren und grössten Verdünnungen zu ziehen.

Ich stelle nun zunächst aus den von mir untersuchten einbasischen Säuren eine Auswahl zusammen, deren Leitvermögen von dem geringsten zum höchsten Werthe ansteigt. Die Tabellen entsprechen ganz den oben angegebenen; auch ist die Einheit die gleiche.

Tab. VII Buttersäure, $HOCO.C_3H_7$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	0,3915	0,3955	0,3935
2	4	0,603	0,605	0,604
3	8	0,876	0,876	0,876
4	16	1,279	1,276	1,278
5	32	1,811	1,809	1,810
6	64	2,555	2,565	2,560
7	128	3,595	3,593	3,594
8	256	5,040	5,032	5,036
9	512	7,030	7,000	7,015
10	1024	9,740	9,740	9,740
11	2048	13,39	13,34	13,37
12	4096	18,05	18,00	18,03
13	8192	23,73	23,95	23,84
14	16384	31,51	31,38	31,45

Während die starken Säuren sich bei steigender Verdünnung nur um einen Bruchtheil ihres Anfangswerthes ändern, steigt hier die moleculare Leitfähigkeit fast auf das hundertfache derselben. Kohlrausch hatte zuerst bei der Essigsäure den enormen Einfluss der Verdünnung beobachtet.

Tab. VIII. Essigsäure, $HOCO.CH_3$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	0,5196	0,5196	0,5196
2	4	0,7546	0,7556	0,7550
3	8	1,069	1,088	1,078
4	16	1,512	1,516	1,514
5	32	2,120	2,126	2,123
6	64	2,936	2,950	2,943
7	128	4,076	4,092	4,084

p	v	m_1	m_2	m
8	256	5,622	5,662	5,642
9	512	7,736	7,770	7,753
10	1024	10,46	10,48	10,47
11	2048	14,40	14,48	14,44
12	4096	19,33	19,37	19,35
13	8192	29,00	29,04	29,02
14	16384	35,65	36,35	36,00

Tab. IX. Ameisensäure, HOCO.H.

1	2	1,759	1,757	1,758
2	4	2,468	2,462	2,465
3	8	3,430	3,432	3,431
4	16	4,800	4,792	4,796
5	32	6,646	6,622	6,634
6	64	9,180	9,180	9,180
7	128	12,59	12,58	12,59
8	256	16,95	17,00	16,98
9	512	22,32	22,54	22,43
10	1024	29,00	29,04	29,02
11	2048	35,65	36,00	35,83

Die Messungen der Ameisensäure werden schon bei 1024 Lit. unsicher und geben bei den höheren Verdünnungen stets zu kleine Resultate. Auch zeigt sich das Leitvermögen einer so stark verdünnten Ameisensäure nicht constant, sondern es nimmt während des Versuches ab. Umrühren und Vermischen der Lösungen erhöht wieder das geschwächte Leitvermögen, doch nie bis zum früheren Werthe. Dagegen lässt sich die verdünnte Säure in ihrem Vorrathgefässe beliebig lange unverändert aufbewahren.

Die Schwächung findet also in der Umgebung der platinirten Elektroden statt; als Ursache derselben ist unzweifelhaft die Oxydation der Ameisensäure durch den Sauerstoff des Lösungswassers unter Vermittelung des Platinmohrs der Elektroden anzusehen. Die electrischen Ströme betheiligen sich nicht, oder nicht wesentlich an der Erscheinung, denn die Schwächung zeigt sich ebenso, ob der Strom durch die Flüssigkeit geht oder nicht. Dagegen wird der Vorgang wesentlich abgeschwächt, wenn man den Platinmohr durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff inactiv macht.

Tab. X. Monochloressigsäure, $HOCO.CH_2Cl$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	4,990	4,998	4,994
2	4	6,978	6,990	6,984
3	8	9,520	9,542	9,531
4	16	12,82	12,89	12,86
5	32	17,36	17,22	17,29
6	64	22,85	22,85	22,85
7	128	29,61	29,61	29,61
8	256	37,84	37,77	37,81
9	512	46,75	46,75	46,75
10	1024	55,60	55,68	55,64
11	2048	63,40	63,56	63,48
12	4096	68,10	69,28	68,69
13	8192	70,70	72,30	71,50

Tab. XI. Dichloressigsäure, $HOCO.CHCl_2$.

1	2	25,69	25,75	25,72
2	4	34,21	34,42	34,32
3	8	42,96	43,03	43,00
4	16	52,26	52,08	52,17
5	32	60,20	60,30	60,25
6	64	67,24	67,56	67,40
7	128	72,38	72,52	72,45
8	256	76,18	76,30	76,24
9	512	79,82	79,70	79,76
10	1024	80,56	80,48	80,52
11	2048	80,80	80,94	80,87
12	4096	80,20	79,28	79,74
13	8192	78,98	78,98	78,98

Tab. XII. Unterphosphorige Säure, $HO.POH_2$.

1	2	30,87	30,91	30,89
2	4	37,92	37,90	37,91
3	8	45,89	45,72	45,81
4	16	54,18	54,08	54,13
5	32	62,06	62,14	62,10
6	64	69,16	69,00	69,06
7	128	74,12	73,98	74,05
8	256	77,84	77,84	77,84
9	512	80,00	79,84	79,92
10	1024	81,08	80,92	81,00
11	2048	81,60	81,18	81,39
12	4096	80,54	80,42	80,48

Tab. XIII. Jodsäure, $HO.JO_2$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	42,57	42,57	42,57
2	4	50,56	50,56	50,56
3	8	59,00	59,00	59,00
4	16	66,2	66,3	66,3
5	32	72,2	72,4	72,3
6	64	76,7	77,0	76,9
7	128	80,1	80,3	80,2
8	256	81,7	81,9	81,8
9	512	82,8	83,1	83,0
10	1024	82,8	83,3	83,1
11	2048	—	82,9	82,9
12	4096	—	81,8	81,8

Ein Blick über die Tabellen VII bis XIII lässt zunächst erkennen, dass unter allen Umständen das moleculare Leitvermögen mit steigender Verdünnung gleichfalls ansteigt, aber in sehr verschiedenem Maasse. Relativ beträgt die Zunahme bei jeder Verdünnung auf das Doppelte um so mehr, je schlechter die Säure leitet, also bei schwächeren Säuren mehr als bei stärkeren, und bei geringer Verdünnung mehr als bei grösserer. Der numerische Zuwachs dagegen zeigt einen eigenthümlichen Gang: er wächst bei schwachen Säuren mit steigender Verdünnung (VII bis IX); bei Monochloressigsäure hat er bei 512 Lit., wo das Leitvermögen etwa 46 beträgt, ein Maximum von 8,9 Einheiten; ein gleiches erscheint bei Dichloressigsäure zwischen 16 und 32 Lit. ($m = 43$ und 52), bei unterphosphoriger Säure zwischen 8 und 16 Lit. ($m = 45$ und 54), bei Jodsäure um 4 Lit. ($m = 50$). Darüber hinaus nimmt der Zuwachs wieder ab, um bei den starken Säuren sehr gering zu werden. Es soll hervorgehoben werden, dass das Maximum des Zuwachses stets an der Stelle erscheint, wo das Leitvermögen etwa 45, also die Hälfte des Grenzwerthes 90 beträgt.

Aber noch weit enger sind die Beziehungen zwischen den Reihen der verschiedenen Säuren. Dem Werth 1,76, welchen Ameisensäure bei 2 Lit. zeigt, kommt der der Buttersäure bei 32 Lit., 1,81, nahe.

Die weiteren Werthe sind:

Ameisensäure.		Buttersäure.	
2 L.	1,76	32 L.	1,81
4 „	2,47	64 „	2,56
8 „	3,43	128 „	3,59
16 „	4,80	256 „	5,04
32 „	6,63	512 „	7,02
64 „	9,18	1024 „	9,74
128 „	12,6	2048 „	13,4
256 „	17,0	4096 „	18,0
512 „	22,4	8162 „	23,8
1024 „	29,0	16384 „	31,5

Beide Reihen verlaufen vollkommen parallel, indem die Werthe für Buttersäure stets um etwa 5 Proc. grösser sind. Ameisensäure und Buttersäure haben also stets nahezu gleiches moleculares Leitvermögen, wenn letztere 16 mal verdünnter ist als erstere.

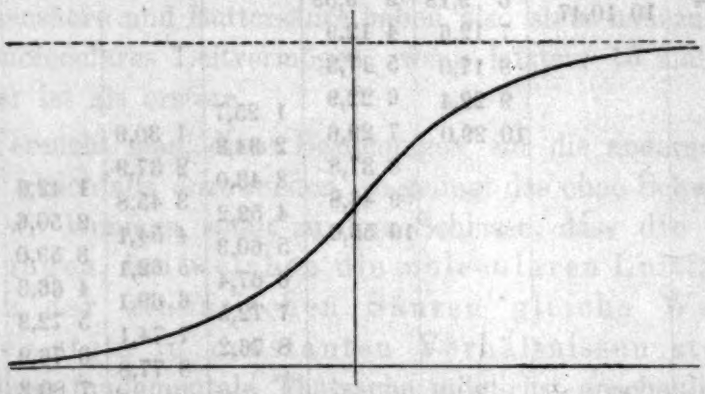
Versucht man, diese Beziehungen auf die anderen Tabellen gleichfalls anzuwenden, so gelingt das ohne Schwierigkeit; wir kommen somit zu dem Schlusse, dass die Verdünnungen, bei welchen die molecularen Leitfähigkeiten der einbasischen Säuren gleiche Werthe haben, stets in constanten Verhältnissen stehen. Um diese fundamentale Thatsache möglichst anschaulich zu machen, stelle ich nachstehend die Reihen der verschiedenen Säuren so zusammen, dass gleiche Werthe der Leitfähigkeit in dieselbe Horizontale kommen.

Butter-säure.	Essigsäure.	Ameisen-säure.	Monochlor-essigsäure.	Dichlor-essigsäure.	Unterphosphorige Säure.	Jodsäure.	Chlorsäure.
1 0,397	1 0,520						
2 0,604	2 0,755						
3 0,876	3 1,08						
4 1,28	4 1,51						
5 1,81	5 2,12	1 1,76					
6 2,56	6 2,94	2 2,47					
7 3,59	7 4,08	3 3,43					
8 5,03	8 5,64	4 4,80	1 4,99				
9 7,02	9 7,75	5 6,63	2 6,98				
10 9,74	10 10,47	6 9,18	3 9,53				
		7 12,6	4 12,9				
		8 17,0	5 17,3				
		9 22,4	6 22,9				
		10 29,0	7 29,6	1 25,7			
			8 37,8	2 34,3	1 30,9		
			9 46,8	3 43,0	2 37,9		
			10 55,6	4 52,2	3 45,8	1 42,6	
				5 60,3	4 54,1	2 50,6	
				6 67,4	5 62,1	3 59,0	
				7 72,5	6 69,1	4 66,3	
				8 76,2	7 74,1	5 72,3	
					8 77,8	6 76,9	1 77,9
						7 80,2	2 80,2
						8 81,8	3 82,3
						9 83,0	4 84,0
							5 85,3
							6 86,4
							7 87,9
							8 88,7

Wie man sieht, schliessen sich die einzelnen Reihen vollkommen an einander und zeigen in den correspondirenden Theilen einen ganz übereinstimmenden Gang. Ich habe hier zur Bezeichnung der Verdünnung die Exponenten p benutzt (vgl. S. 437); betrachtet man diese und die moleculare Leitfähigkeit als Coordinaten einer Curve, so erscheinen die den einzelnen Säuren zugehörigen Züge als Theile einer und derselben Curve, welche allen Säuren gemeinsam ist. Nur muss, um den Anschluss der einzelnen Säuren zu bewirken, der Anfangspunkt auf der Axe der

Verdünnungsexponenten p für jede Säure besonders gewählt werden, oder, was dasselbe ist, es muss den p-Werthen für jede Säure eine eigene Constante zugefügt werden. Dies Ergebniss ist identisch mit dem oben gefundenen, denn wenn gleiche Werthe der Leitfähigkeit verschiedener Säuren sich bei gleichen Verhältnissen der Verdünnungen ergeben, so müssen die Verdünnungsexponenten, welche man als Logarithmen der Verdünnungen (mit der Basis zwei) auffassen kann, constante Unterschiede zeigen.

Was die Form der Curve anlangt, so ist sie beistehend angedeutet. Sie verläuft asymptotisch zwischen der Axe der p und einer parallelen, um 90 Einheiten entfernten Geraden



und scheint sowohl nach rechts und links, wie nach oben und unten symmetrisch zu sein. Das Maximum des Wachsthums liegt, wie schon oben angegeben wurde, bei 45, wo die Curve einen Wendepunkt hat.

Da es sich hier ohne Zweifel um ein Naturgesetz von allgemeiner Beschaffenheit handelt, von dem nach meinen bisherigen Erfahrungen an 90 bis 100 einbasischen Säuren keine Ausnahme vorhanden ist, so liegt der Gedanke nahe, dass die fragliche Curve durch einen verhältnissmässig einfachen analytischen Ausdruck sich darstellen lassen müsse. Meine Bemühungen, denselben zu finden, haben indessen bisher zu keinem Ergebniss geführt, welches mich befriedigt. Auf den ersten Blick erinnert die Gestalt an eine Tangentenfunction.[1]) Ich habe deshalb (wie das in den vorstehenden

[1]) Ich verdanke diesen Hinweis meinem geschätzten Collegen Th. Grönberg.

Tabellen schon geschehen ist) die unmittelbar erhaltenen Leitfähigkeitswerthe so reducirt, dass das Maximum auf den Werth 90 fällt; indem ich dieselben als Winkel betrachtete, suchte ich die zugehörigen Tangenten auf. Diese zeigten sich zwar keine arithmetische, wohl aber eine geometrische Reihe bildend; die Logarithmen der Tangenten ergaben einigermassen constante Differenzen, wuchsen also proportional den Verdünnungsexponenten. Nachstehend sind einige Beispiele verzeichnet.

Buttersäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	0,3935	7,8368—10	
			0,1861
2	0,604	8,0229	
			0,1615
3	0,876	8,1844	
			0,1641
4	1,278	8,3485	
			0,1512
5	1,810	8,4997	
			0,1507
6	2,560	8,6504	
			0,1476
7	3,594	8,7980	
			0,1471
8	5,036	8,9451	
			0,1449
9	7,015	9,0900	
			0,1447
10	9,740	9,2347	

Essigsäure.

1	0,5196	7,9576	
			0,1620
2	0,7550	8,1199	
			0,1546
3	1,078	8,2745	
			0,1475
4	1,514	8,4220	
			0,1470
5	2,123	8,5690	
			0,1420
6	2,943	8,7110	
			0,1427
7	4,084	8,8537	
			0,1410
8	5,642	8,9947	
			0,1393
9	7,753	9,1340	
			0,1327
10	10,47	9,2667	

Ameisensäure.

1	1,758	8,4870	
			0,1470
2	2,465	8,6340	
			0,1438
3	3,431	8,7778	
			0,1462
4	4,796	8,9240	
			0,1416
5	6,634	9,0656	
			0,1429
6	9,180	9,2085	
			0,1405
7	12,59	9,3490	
			0,1358
8	16,98	9,4848	
			0,1309
9	22,43	9,6157	
			0,1284
10	29,02	9,7441	

Monochloressigsäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	4,994	8,9414	
			0,1467
2	6,984	9,0881	
			0,1369
3	9,531	9,2250	
			0,1335
4	12,86	9,3585	
			0,1346
5	17,29	9,4931	
			0,1316
6	22,85	9,6247	
			0,1301
7	29,61	9,7546	
			0,1352
8	37,81	9,8898	
			0,1368
9	46,75	0,0266	
			0,1385
10	55,64	0,1651	

Dichloressigsäure.

1	25,72	9,6828	
			0,1514
2	34,32	9,8342	
			0,1355
3	43,00	9,9697	
			0,1402
4	52,17	0,1099	
			0,1331
5	60,25	0,2430	
			0,1376
6	67,40	0,3806	
			0,1194
7	72,45	0,5000	
			0,1110
8	76,24	0,6110	

Unterphosphorige Säure.

1	30,89	9,7767	
			0,1147
2	37,91	9,8914	
			0,1209
3	45,81	0,0123	
			0,1285
4	54,13	0,1408	
			0,1354
5	62,10	0,2762	
			0,1410
6	69,06	0,4172	
			0,1267
7	74,05	0,5439	
			0,1227
8	77,84	0,6666	

Jodsäure.

1	42,57	9,9631	
			0,1217
2	50,56	0,0848	
			0,1364
3	59,00	0,2212	
			0,1364
4	66,3	0,3576	
			0,1384
5	72,3	0,4960	
			0,1362
6	76,9	0,6332	
			0,1294
7	80,2	0,7626	
			0,0787
8	81,8	0,8413	

Chlorsäure.

p	m	log tang m	Diff.
1	77,9	0,6688	
			0,0938
2	80,2	0,7626	
			0,1064
3	82,3	0,8690	
			0,1094
4	84,0	0,9784	
			0,1067
5	85,3	1,0851	
			0,1162
6	86,4	1,2013	
			0,1344
7	87,9	1,4357	
			0,2094
8	88,7	1,6441	

Die Constanz der Differenzen ist keine vollständige, insbesondere zeigen sie sich bei den schwächsten Säuren entschieden grösser, als bei den stärkeren. In den beiden letzten Tabellen sind sie schon sehr unsicher zu berechnen, da die Logarithmen bei geringen Aenderungen der Leitungswerthe sehr stark wachsen. In den mittleren Theilen schliesst sich die berechnete Curve der beobachteten ziemlich gut an.

Die Mittelwerthe der Differenzen sind folgende:

Buttersäure	0,155
Essigsäure	0,145
Ameisensäure	0,140
Monochloressigsäure	0,136
Dichloressigsäure	0,133
Unterphosphorige Säure	0,127
Jodsäure	0,126
Chlorsäure	0,140
	0,136

Das allgemeine Mittel beträgt 0,136, doch weichen die einzelnen Mittel weit mehr ab, als die Versuchsfehler gestatten.

Lassen wir diese Abweichungen einstweilen ausser Betracht, so können wir folgendermassen weiter schliessen. Nennen wir p_0 den Verdünnungsexponenten, bei welchem das Leitvermögen die Hälfte des Maximums, also 45 in den benutzten Einheiten beträgt, so hat tang 45° den Werth Eins und log tang 45° ist = 0. Alsdann gilt für jeden anderen Verdünnungsexponenten p

$$\log \text{tang } m = 0{,}1360\ (p - p_0),$$

wobei m das molekulare Leitvermögen, bezogen auf den Werth 90 für das Maximum, ist. Ersetzt man die Verdünnungsexponenten p durch die Wassermengen v, so haben

wir zunächst $v = 2^p$, also $\log v = p \log 2 = 0{,}30103\, p$ oder $p = 3{,}032 \log v$ und in die obige Gleichung eingeführt:

$$\log \operatorname{tang} m = 0{,}1360 \times 3{,}032 (\log v - \log v_0) = 0{,}4124 \log \frac{v}{v_0},$$

woraus

$$\operatorname{tang} m = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0{,}4124}.$$

Diese Schlussgleichung sieht einfach genug aus; es befindet sich in derselben nur eine Constante v_0, welche von der Natur der Säure abhängt, die andere Constante 0,4124 hängt von den gewählten Einheiten ab. Indessen sind zwei gewichtige Bedenken gegen den Ausdruck vorzubringen. Einmal stellt er zwar im Allgemeinen den Lauf der Function gut dar, bei den einzelnen Säuren zeigen sich dagegen Abweichungen, welche über die Versuchsfehler hinausgehen. Und versucht man sich Rechenschaft darüber zu geben, ob die vorhandenen Abweichungen irgendwie erklärt werden können, so macht sich das zweite Bedenken geltend: es fehlt der Formel gänzlich an rationeller Begründung. Eine derartige Winkelfunction für eine Grösse, die mit Winkeln nichts Ersichtliches zu thun hat, ist, soviel mir bekannt, in der mathematischen Physik nirgend aufgetreten.

Ich habe versucht, unter bestimmten Annahmen über die Art, in welcher das Wasser auf die Säuremolekeln wirkt, andere, rationell begründete Ausdrücke zu entwickeln, habe jedoch keinen gefunden, welcher sich auch nur annähernd so den Beobachtungen anschlösse, wie der obige Ausdruck. So muss ich denn darauf verzichten, dem mathematischen Theil des Problems gerecht zu werden und muss seine Lösung der Zukunft überlassen.

6. Mehrbasische Säuren. Ich habe in meiner ersten Abhandlung bereits mitgetheilt, dass die mehrbasischen Säuren sich in Bezug auf die Verdünnung anders verhalten, als die einbasischen, und zwar habe ich dort die Vermuthung ausgesprochen, dass dieselben so elektrolysirt würden, dass nur eines der sauren Wasserstoffatome zur Kathode gehe; die Elektrolyse erfolge nach dem Schema $H|HR''$ und $H|H_2R'''$. Die Schwefelsäure bildete eine Ausnahme. Gegenwärtig habe ich erkannt, dass der Vorgang allerdings zunächst in dieser

Weise erfolgt, ist aber bei steigender Verdünnung das Maximum nahezu erreicht, so beginnt sich alsbald auch das zweite (und eventuell das dritte) Wasserstoffatom am Transport der Elektricität zu betheiligen und die Elektrolyse erfolgt nach dem Schema $H_2|R''$ und $H_3|R'''$.

Die Betheiligung des zweiten und dritten Wasserstoffatoms hängt von der Beschaffenheit der Säuren ab. Haben dieselben wenig acide Eigenschaften, wie bei der selenigen, der phosphorigen und der Phosphorsäure, was sich in der Unmöglichkeit verräth, diese Stoffe mit Lakmus zu titriren, so folgt das Leitvermögen, bezogen auf das Molekulargewicht, noch sehr annähernd demselben Gange, wie bei den einbasischen Säuren. Ich setze einige Tabellen her, indem ich hier und in der Folge das molekulare Leitvermögen auf dieselben Einheiten beziehe, wie früher. Zur bequemeren Beurtheilung, ob die Reihen mit den bei einbasischen Säuren erhaltenen übereinstimmen, füge ich log tang m nebst den Differenzen hinzu.

Tab. XIV. Selenige Säure, H_2SeO_3.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	7,636	7,642	7,639	9,1275	
2	4	9,752	9,720	9,736	9,2345	0,1070
3	8	12,73	12,66	12,70	9,3529	0,1184
4	16	16,57	16,62	16,60	9,4744	0,1215
5	32	21,75	21,73	21,73	9,6005	0,1261
6	64	28,25	28,23	28,24	9,7301	0,1296
7	128	36,23	36,07	36,15	9,8637	0,1336
8	256	45,21	45,00	45,11	0,0017	0,1380
9	512	54,44	54,10	54,27	0,1431	0,1414
10	1024	63,00	62,58	62,79	0,2889	0,1458
11	2048	69,80	69,00	69,40		
12	4096	73,98	73,18	73,58		

Die selenige Säure verhält sich noch ganz wie eine einbasische Säure, speciell läuft sie der Monochloressigsäure ganz parallel. Versucht man, statt der molekularen Leitfähigkeiten äquivalente einzuführen, wozu man die obige Zahlenreihe nur mit zwei zu dividiren braucht, so lässt diese sich nicht mehr mit den früheren Reihen zur Deckung bringen. Um Raum zu sparen, unterdrücke ich diese leicht anzustellenden Rechnungen.

Tab. XV. Phosphorige Säure, H_2O_2POH.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	28,63	28,62	28,63	9,7371	0,0966
2	4	34,30	34,28	34,29	9,9337	0,1076
3	8	41,17	41,11	41,14	9,9413	0,1209
4	16	49,17	49,00	49,09	0,0622	0,1246
5	32	56,96	56,96	56,96	0,1868	0,1351
6	64	64,65	64,39	64,52	0,3219	0,1220
7	128	70,28	70,14	70,21	0,4439	0,1143
8	256	74,69	74,39	74,54	0,5582	0,0986
9	512	77,84	77,30	77,57	0,6568	0,0598
10	1024	79,30	78,92	79,11	0,7158	—
11	2048	80,00	79,50	79,75	—	—
12	4096	79,60	78,54	79,07	—	

Die phosphorige Säure zeigt ganz auffällig kleine Differenzen, namentlich bei etwas höheren Verdünnungen. Ich glaube dieselben einer beginnenden Oxydation zu Phosphorsäure, deren molekulares Leitvermögen geringer ist, als das der phosphorigen Säure, zuschreiben zu müssen. Im Uebrigen zeigt sie noch den Gang der einbasischen Säuren.

Ganz anders verhalten sich diejenigen zweibasischen Säuren, deren neutrale Salze neutral und nicht alkalisch reagiren. Schon die schwächeren unter ihnen zeigen bei höherer Verdünnung ein Voreilen den einbasischen gegenüber und je stärker die Säure ist, um so früher und deutlicher tritt dasselbe ein.

Ich gebe als Beispiele Malonsäure und Oxalsäure.

Tab. XVI. Malonsäure, $(HOCO)_2.CH_2$.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	4,48	4,48	4,48	8,8940	0,1497
2	4	6,32	6,35	6,34	9,0457	0,1476
3	8	8,90	8,83	8,87	9,1933	0,1397
4	16	12,16	12,14	12,15	9,3330	0,1406
5	32	16,60	16,54	16,57	9,4736	0,1387
6	64	22,39	22,15	22,27	9,6123	0,1393
7	128	29,45	29,43	29,44	9,7516	0,1371
8	256	37,95	37,53	37,74	9,8887	0,1433
9	512	47,40	46,82	47,11	0,0320	0,1454
10	1024	56,60	56,10	56,39	0,1774	0,1478
11	2048	65,18	64,20	64,69	0,3252	
12	4096	71,66	70,48	71,07		
13	8192	76,70	75,26	75,98		

Malonsäure leitet bei 2 Lit. um 10 Proc. schlechter als Monochloressigsäure. Mit steigender Verdünnung nimmt der Unterschied ab, bei 512 L. sind beide gleich, und darüber hinaus gewinnt Malonsäure den Vorsprung, indem nach Ueberschreitung des halben Maximalwerthes das zweite Wasserstoffatom sich zunehmend an der Electrolyse betheiligt.

Viel deutlicher ist dies bei der stärkeren Oxalsäure sichtbar, bei welcher noch innerhalb der Verdünnungen, welche der Beobachtung zugänglich sind, ein entschiedenes Ueberschreiten des Maximalwerthes der einbasischen Säuren sich zeigt.

Tab. XVII. Oxalsäure.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	28,18	28,16	28,17	9,7288	
						0,1296
2	4	35,85	35,79	35,82	9,8584	
						0,1283
3	8	44,14	44,10	44,12	9,9867	
						0,1330
4	16	52,7	52,8	52,8	0,1197	
						0,1437
5	32	61,3	61,4	61,4	0,2634	
						0,1524
6	64	69,0	69,0	69,0	0,4158	
						0,1592
7	128	75,1	75,0	75,1	0,5750	
						0,1699
8	256	79,8	79,8	79,8	0,7449	
						0,2052
9	512	83,6	83,5	83,6	0,9501	
						0,3763
10	1024	87,2	87,3	87,3	1,3264	
11	2048	92,1	91,9	92,0		
12	4096	98,9	98,4	98,7		
13	8192	118,5	118,5	118,5		
24	16384					

Die gewohnte Abschwächung der Leitfähigkeit von 1024 L. ab, welche sich regelmässig bei den starken einbasischen Säuren zeigte, wird hier völlig durch die rapide Zunahme der Leitfähigkeit in Folge der Betheiligung des zweiten Wasserstoffatoms an der Elektrolyse verdeckt. Auch das starke Anwachsen der log tang ist sehr charakteristisch.

Angesichts dieser Thatsachen kann das Verhalten der Schwefelsäure dem Verständnis keine Schwierigkeit[1]) mehr bereiten. Dieselbe ist eine stärkere Säure, als die Oxalsäure, bei ihr wird daher die Mitwirkung des zweiten Wasserstoffatoms noch früher eintreten, das Maximum der ein-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **30**, 234 (1884).

basischen Säuren wird alsbald überschritten und ein Maximalwerth angestrebt, der wahrscheinlich doppelt so hoch liegt, als der der einbasischen Säuren. Ich habe folgende Zahlen erhalten.

Tab. XVIII. Schwefelsäure, $(HO)_2SO_2$.

p	v	m_1	m_2	m
1	2	92,7	92,7	92,7
2	4	96,4	96,4	96,4
3	8	100,7	100,5	100,6
4	16	107,5	107,2	107,4
5	32	116,3	116,2	116,3
6	64	127,0	127,4	127,2
7	128	139,5	138,9	139,2
8	256	150,6	150,6	150,6
9	512	161,0	160,8	160,9
10	1024	169,3	168,9	169,1
11	2048	174,5	174,3	174,4
12	4096	177,1	177,0	177,1
13	8192	177,1	176,6	176,9
14	16384	174,3	174,1	174,2

Weder diese Reihe, noch die auf das Aequivalent bezogene der halben Werthe lässt sich mit der Normalcurve vereinigen.

Deutlicher als in dieser Tabelle wird das gesonderte Functioniren der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in der Darstellung, welche F. Kohlrausch jüngst[1]) gegeben hat. Während in den von Kohlrausch gewählten Coordinaten die starken einbasischen Säuren fast geradlinig verlaufende Curven aufweisen, erscheint die Curve der Schwefelsäure aus zwei Geraden von verschiedener Neigung zusammengesetzt, welche durch eine kurze Krümmung verbunden sind. Diese fällt auf die Verdünnung 2—8 Lit.; meine Tabelle enthält daher wesentlich den zweiten Theil. Da Kohlrausch keine andere zweibasische Säure von annähernd gleicher Stärke untersucht hat, musste ihm das Verhalten der Schwefelsäure unerklärlich bleiben.

Wenn die zweibasische Säure noch stärker ist, so fällt der Punkt, bei welchem das zweite Wasserstoffatom sich an

[1]) Gött. Nachr. 1885, S. 80.

der Elektrolyse zu betheiligen beginnt, in hohe Concentrationen; verdünnte Lösungen einer solchen Säure verhalten sich alsdann wiederum wie die einer einbasischen, aber nicht mehr Molekel gegen Molekel, sondern Aequivalent gegen Aequivalent. Auch für diesen Grenzfall kann ich ein Beispiel anführen, es ist die Methylendisulfonsäure $CH_2(SO_2OH)_2$. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit hervorgehoben[1]), dass diese Säure zu den stärksten gehören muss. Ihre Lösungen verhalten sich in der That ganz ähnlich denen der Salpetersäure.

Tab. XIX. Methylendisulfonsäure, $CH_2(SO_2OH)_2$.

p	v	m_1	m_2	m	Aeq.
1	2	133,7	135,1	134,4	67,2
2	4	146,0	146,7	146,4	73,2
3	8	153,0	153,6	153,3	76,7
4	16	158,9	158,5	158,7	79,4
5	32	163,5	164,0	163,3	81,9
6	64	167,7	167,3	167,5	83,8
7	128	171,4	171,0	171,2	85,6
8	256	175,0	173,3	174,2	87,1
9	512	177,8	175,9	176,9	88,5
10	1024	178,8	177,2	178,0	89,0
11	2048	179,3	178,5	178,9	89,5
12	4096	179,2	177,2	178,2	89,1
13	8192	177,1	175,7	176,4	88,2

Die Zahlen sind zunächst ein Beweis dafür, dass der Grenzwerth der molecularen Leitfähigkeit zweibasischer Säuren, nachdem diese die zweite Phase durchlaufen haben, in der That zweimal so hoch ist, als die der einbasischen. Die letzte Columne unter Aeq. zeigt, dass die auf das Aequivalent berechnete Leitfähigkeit (die Hälfte der molekularen) den starken einbasischen Säuren ganz ähnlich verläuft.

Was die drei- und mehrbasischen Säuren anlangt, so finden sich bei denselben ganz analoge Verhältnisse wieder. Die Phosphorsäure giebt mit zwei Aequivalenten Alkali annähernd neutral reagirende Salze; das dritte Wasserstoffatom ist das einer sehr schwachen Säure. Demgemäss ist das Wachsthum des Leitvermögens nur in geringem Grade beschleunigt.

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 235 (1884).

Tab. XX. Phosphorsäure, $(HO)_3PO$.

p	v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
1	2	14,21	14,23	14,22	9,4038	0,0815
2	4	16,99	17,01	17,00	9,4853	0,1047
3	8	21,22	21,30	21,26	9,5900	0,1189
4	16	27,05	27,12	27,09	9,7089	0,1268
5	32	34,41	34,41	34,41	9,8357	0,1347
6	64	42,85	43,24	43,05	9,9704	0,1541
7	128	53,1	53,0	53,1	0,1245	0,1462
8	256	61,8	61,8	61,8	0,2707	0,1659
9	512	69,9	69,6	69,9	0,4366	0,1476
10	1024	75,4	75,4	75,4	0,5842	
11	2048	79,0	78,9	79,0		
12	4096	79,8	79,8	79,8		
13	8192	78,9	78,7	78,8		

Die Phosphorsäure läuft der Dichloressigsäure sehr nahe parallel, und eilt ihr nur bei stärkeren Verdünnungen ein wenig voraus.

Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Citronensäure, die zwar keine alkalisch reagirenden Salze bildet, aber viel schwächer ist, als die Phosphorsäure. Ihr Verhalten entspricht dem der Malonsäure. Starke dreibasische Säuren habe ich noch nicht untersuchen können, doch lässt sich nach dem Vorangegangenen ihr Verhalten voraussehen.

Die eben gemachten Auseinandersetzungen in mathematische Form zu übersetzen, ist leider nicht eher möglich, als bis für das Verdünnungsgesetz der einbasischen Säuren der rationelle Ausdruck gefunden ist. Doch lässt sich schon absehen, dass alsdann die zweibasischen Säuren sich gewissermassen als die Summe zweier einbasischer von verschiedener Leitfähigkeit werden darstellen lassen. Es eröffnet sich hier eine Aussicht, auch die Function der vertretbaren Wasserstoffe der mehrbasischen Säuren einzeln zahlenmässig auszudrücken.

7. Schluss. Der Gang, welchen die moleculare Leitfähigkeit der Säuren bei zunehmender Verdünnung zeigt, ist so charakteristisch, dass man ihn zur Erkennung der einheitlichen Beschaffenheit namentlich bei einbasischen Säuren verwerthen kann. Ich bin im Lauf meiner demnächst mit-

zutheilenden Untersuchungen über den Einfluss der chemischen Constitution auf die elektrische Leitfähigkeit einige Male durch Abweichungen vom normalen Gange auf Unreinheiten meiner Versuchsobjecte aufmerksam gemacht worden. Als Beispiel gebe ich nachstehend Messungen an einem Gemenge von Essigsäure und Dichloressigsäure; letztere betrug 10 Proc. des Aequivalents.

0,9 Essigsäure mit 0,1 Dichloressigsäure.

p	v	m	log tang m	Diff.
1	2	3,90	8,8336	
				0,1204
2	4	5,14	8,8336	
				0,0784
3	8	6,15	8,9540	
				0,0567
4	16	7,00	9,0891	
				0,0442
5	32	7,74	9,1333	
				0,0339
6	64	8,36	9,1672	
				0,0330
7	128	9,01	9,2002	
				0,0399
8	256	9,86	9,2401	
				0,0518
9	512	11,08	9,2919	
				0,0683
10	1024	12,91	9,3602	
				0,0795
11	2048	15,39	9,4397	
				0,0997
12	4096	19,10	9,5394	
				0,1059
		23,84	9,6453	

Von den Gesetzen, welche reinen Säuren zukommen, lässt sich bei diesem Gemenge nichts bemerken. Wie die Leitfähigkeit desselben mit der der Bestandtheile zusammenhängt, kann hier nicht auseinandergesetzt werden; dies Problem erfordert eine gesonderte Untersuchung. —

Ehe ich diese Abhandlung schliesse, muss ich der Arbeit gedenken, welche E. Bouty[1]) jüngst über die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen veröffentlicht hat. Für neutrale Salze kommt er zu einem Ergebnisse, welches ähnlich dem von mir für einbasische Säuren aufgestellten lautet: dass nämlich bei sehr verdünnten Lösungen ihre moleculare Leitfähigkeit gleich ist. Dieser Satz Bouty's ist inzwischen von Kohlrausch[2]) angegriffen worden.

Was die Säuren anlangt, so kommt Bouty zu keinen

[1]) Ann. chim. phys. [6] 3, 433 (1884).

[2]) l. c.

klaren Ergebnissen. Er sucht die mannigfaltigen Verhältnisse, welche er beobachtet, durch die Annahme von bestimmten Hydraten zu erklären. Indem er die Voraussetzung macht, dass alle Elektrolyte gleiches äquivalentes Leitvermögen haben, muss er z. B. der Salzsäure die Formel H_3ClO zuschreiben, und sie bei der Elektrolyse nach dem Schema $H_3 | ClO$ zerfallen lassen. Warum die Chromsäure, welche kein bekanntes Hydrat bildet, gut leitet, und die Borsäure, deren Hydrat H_3BO_3 erst bei höherer Temperatur zersetzt wird, isolirt, vermag er nicht zu erklären.

Ich will mich nicht im Einzelnen auf eine Widerlegung dieser Anschauungen einlassen, denn ich hoffe, dass die einfachen und klaren Beziehungen, welche ich über die Zunahme des molecularen Leitvermögens mit der Verdünnung dargelegt habe, mich dessen überheben. Dass das Wasser für die Elektrolysirbarkeit der Säuren überhaupt von entscheidender Bedeutung ist, bedarf heute keines Beweises mehr. Dass aber durch die Annahme irgend welcher Hydrate die ganz allgemeine und ausnahmelose Gesetzmässigkeit, unter welcher der Einfluss des Wassers auf die Säuren, völlig unabhängig von der Natur der letzteren, steht, eine genügende Erklärung findet, wird der französische Forscher nach dem Durchlesen meiner Arbeit wohl selbst nicht behaupten wollen.

Riga, Polytechnikum, 1. Mai 1885.

Ueber die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylester;

von

Richard Seifert.

Die Alkohole haben, wie längst bekannt, viel schwächer saure Eigenschaften als die Merkaptane. Die Merkaptide bilden sich leichter und sind gegen Wasser beständiger als die Alkoholate. — In gleicher Weise stehen sich Phenole und Thiophenole gegenüber.

Ueber die Beziehungen der Merkaptane zu den Phenolen habe ich hingegen in der Literatur keine Angaben gefunden. Beide Körperklassen bilden schon mit wässrigen Alkalien leicht salzartige Verbindungen. Um zu entscheiden, ob Phenol stärkere Säureeigenschaften als Merkaptan besitze, wurde eine concentrirte wässrige Lösung reinen Natriummerkaptids mit gepulvertem Phenol versetzt, welches sich leicht darin auflöst. Beim Verdünnen der so erhaltenen Lösung schied sich auf der Oberfläche sofort eine Schicht von Merkaptan ab. Dieses Resultat lässt aber noch nicht mit vollständiger Gewissheit auf den stärkeren Säurecharakter des Phenols schliessen, denn die Löslichkeit des Merkaptans in Wasser ist viel geringer als die des Phenols, und man könnte diese Reaction einfach für einen jener vielen Vorgänge ansehen, welche durch die „Schwerlöslichkeit" und andere „physikalische" Eigenschaften der Umsetzungsprodukte bedingt sind.

Dass jedoch in der That Phenol die stärkere Säure ist, also stärkere Affinität zu den Alkalien besitzt, habe ich durch eine Reaction bewiesen, welche den Hauptinhalt der vorliegenden Abhandlung ausmacht.

Ich habe gefunden, dass sich der Phenylester jeder beliebigen Säure mit Natriummerkaptid unter Abscheidung von Phenolnatrium in den Thioäthylester verwandelt:

$$(R^I\text{-}CO)\text{-}(OC_6H_5) + Na\text{-}(SC_2H_5) = (R^I\text{-}CO)\text{-}(SC_2H_5) + Na\text{-}(OC_6H_5^*).$$

Diese Reaction geht mit leicht schmelzbaren Estern schon beim einfachen Zusammenreiben mit dem Merkaptid ohne Zusatz eines Lösungsmittels vor sich. Hierbei steigert sich die Reactionswärme meist bis zum Schmelzen des Gemenges. Besser ist es, Aether als Verdünnungsmittel zu gebrauchen. Da sowohl Natriummerkaptid als auch Phenolnatrium in Aether kaum löslich sind, spielen Löslichkeitsverhältnisse bei dieser Umsetzung keine Rolle. Da die Reaction in ätherischer Verdünnung ohne grosse Wärmeentwicklung vor sich geht, so kann auch die Flüchtigkeit der Thioester, welche etwas grösser ist als die der Phenylester, nicht in Betracht kommen. Der Vorgang kann daher nur durch die Annahme erklärt

werden, dass dem Complex ($C_6H_5 - O$) — eine grössere Affinität zum Natrium und eine geringere zum Säurerest ($R^I - CO$) — innewohnt als dem Complex ($C_2H_5 - S$) —; oder genauer, dass die Affinität des Phenols zum Natrium vermehrt um die der Säuren zum Merkaptan grösser ist als die der Säuren zum Phenol plus der des Merkaptans zum Natrium. „Das heisst, Phenol ist saurer als Merkaptan, und letzteres basischer als Phenol."

I. Einwirkung von Natriummerkaptid auf Diphenylcarbonat.

Die eben besprochene Reaction wurde gelegentlich einer Reihe von Versuchen entdeckt, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Schmitt zu dem Zwecke unternahm, die Synthesen der Salicylsäure näher zu erforschen.

Bekanntlich hat W. Hentschel[1]) durch Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylcarbonat und Natriumäthylat Salicylsäure erhalten gemäss der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + NaOC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}COONa\\OH\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Als ich nun denselben Versuch mit Diphenylcarbonat und „Natriummerkaptid" wiederholen wollte, bemerkte ich, dass diese Körper nach kurzer Zeit schon in der Kälte, schneller bei gelinder Wärme auf einander einwirken.

Beim Zusammenreiben gleicher Moleküle von Diphenylcarbonat und Natriummerkaptid[2]) in einer ungefähr 50° warmen Reibschale wurde das Gemisch nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung flüssig und beim darauffolgenden Erkalten langsam wieder fest. Der resultirende dicke Brei löste sich in Wasser unter Abscheidung eines Oeles, welches getrocknet und rectificirt wurde.

Das Thermometer stieg beständig von 190° bis 310°. Von 300° bis 310° destillirte unverändertes Diphenylcarbonat. Der unter 300° siedende Theil gab bei einer wiederholten

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 44.

[2]) Zu diesen, wie allen übrigen Versuchen verwandte ich frisch bereitetes, im Wasserstoffstrom bei 80° getrocknetes Merkaptid.

Rectification abermals einen Rest von Diphenylcarbonat. Ich erhielt so im Ganzen ein Drittel der angewandten Menge des Diphenylcarbonats zurück.

In dem unter 300° siedenden Antheil liessen sich schwefelhaltige Produkte nachweisen.

Die von dem Oele getrennte, alkalisch reagirende wässrige Lösung gab beim Ansäuren weder Merkaptan, noch Kohlensäure, noch Salicylsäure, dagegen eine beträchtliche Menge von Phenol, welches mit Aether ausgeschüttelt und durch einmalige Destillation vollkommen rein vom Siedepunkte 180° bis 181° und krystallisirt erhalten wurde.

Die gefundenen Thatsachen, dass nämlich über ein Drittel des verwandten Diphenylcarbonats nicht in Reaction gegangen, das Natriummerkaptid hingegen vollständig aufgebraucht war, dass sich ferner in dem Produkte Phenolnatrium und schwefelhaltige, hochsiedende Körper vorfanden, mussten zu dem Schlusse führen, dass sich Diphenylcarbonat und Natriummerkaptid im Sinne folgender Gleichung umsetzen:

$$CO\begin{matrix}(OC_6H_5)\\(OC_6H_5)\end{matrix} + \begin{matrix}Na(SC_2H_5)\\Na(SC_2H_5)\end{matrix} = CO\begin{matrix}(SC_2H_5)\\(SC_2H_5)\end{matrix} + 2\,Na(OC_6H_5).$$

Verlief die Reaction entsprechend dieser Gleichung, so musste die Hälfte des Diphenylcarbonats unangegriffen bleiben, da zur vollständigen Ueberführung des Diphenylcarbonats in Dithioäthylcarbonat „zwei“ Moleküle Natriummerkaptid erforderlich sind.

In einer warmen Reibschale rieb ich nun „ein“ Molekül Diphenylcarbonat mit „zwei“ Molekülen Natriummerkaptid innig zusammen. Der entstandene Brei wurde in Wasser gelöst, das abgeschiedene Oel von der wässrigen Lösung getrennt, der Rest des Oels mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestilliren des letzteren zur Hauptmenge hinzugefügt.

Die wässrige Lösung schied auf Zusatz von Säure grosse Mengen von Phenol ab, welches mit Aether extrahirt und durch einmalige Destillation krystallisirt erhalten wurde. Die Quantität entsprach nahezu der obigen Gleichung.

Das von der wässrigen Lösung gesonderte Oel wusch ich mit Wasser und trocknete es über Chlorcalcium.

Bei der Destillation stieg nach einem sehr geringen Vorlauf das Thermometer schnell von 186°—191°, dann langsam von 191°—197°. Das Oel enthielt also kein Diphenylcarbonat. Das erhaltene Destillat erwies sich als fast reines Dithioäthylcarbonat, welches nach den Angaben von R. Schmitt[1]) in ganz reinem Zustande bei 196° siedet.

Alle übrigen charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers stimmten mit denen meines Produktes überein. Heisse alkoholische Kalilauge verseifte es schnell unter Bildung von Kaliumcarbonat und Kaliummerkaptid. Bei längerem Stehen mit alkoholischem Ammoniak zerlegte es sich in Harnstoff und Merkaptan. Der Harnstoff liess sich nach dem Eindampfen eines Theiles der Lösung an seinen charakteristischen Krystallen und seinem Nitrate erkennen. Ein anderer Theil der ammoniakalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, destillirt und das Destillat in Quecksilberchloridlösung aufgefangen, in welcher sich der dicke, charakteristische Niederschlag von Chlorquecksilbermercaptid bildete.

Der Versuch hat also unzweifelhaft erwiesen, dass sich Diphenylcarbonat und Natriummerkaptid im Sinne der oben angeführten Gleichung umsetzen. Es entstand nun die Frage, ob diese Reaction nur dem Diphenylcarbonat eigenthümlich sei, oder ob sie den Phenylestern aller Säuren zukomme. Ich habe darauf bezügliche Versuche auf eine ganze Reihe von Phenylestern der verschiedensten Säuren ausgedehnt und gefunden, dass sich diese Umsetzung bei allen Phenylestern vollzieht.

Es kann aber vorkommen, dass leicht verseifbare Thioester, sobald sie nach Wasserzusatz der Einwirkung einer wässrigen alkalischen Lösung ausgesetzt sind, secundär zersetzt werden. Dieser Fall scheint bei dem Thioäthylformiat einzutreten.

Im Folgenden sei mir erlaubt, die einzelnen Ergebnisse mitzutheilen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1, 166.

II. Phenylformiat und Natriummerkaptid.

Phenylformiat lässt sich nicht aus Formamid und Phenol darstellen, etwa wie nach Guareschi[1]) Phenylacetat aus Acetamid und Phenol. Selbst nach mehrtägigem Kochen hatte sich keine Spur eines in verdünnten Alkalien unlöslichen Produktes gebildet. Nencki erwähnt in seiner Abhandlung[2]) „über die Verbindungen der Fettsäuren mit Phenolen", dass man aus einer Säure durch Erwärmen mit Phenol und Phosphoroxychlorid ihren Phenylester erhalten könne. Kurz darauf bereitete Rasiński[3]) auf diesem Wege einige Phenylester.

Auch ich habe mich zur Herstellung fast aller in dem noch folgenden Theile der Arbeit benutzten Phenylester dieser schönen Methode bedient und dabei gefunden, dass man nahezu quantitative Ausbeuten und sehr reine Producte erhält, wenn man mit einem nicht zu starken Ueberschuss von der theoretisch nöthigen Menge Phosphoroxychlorid arbeitet und die Reaction bei möglichst gemässigter Temperatur sehr langsam ausführt.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure und Phenol wurde auf 80° erwärmt und allmälig mit einem Drittel-Molekül Phosphoroxychlorid behandelt, das flüssige Produkt nach Beendigung der Salzsäureentwickelung in kalte, verdünnte Sodalösung gegossen, das ausgeschiedene, schwach röthlich gefärbte Oel mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen.

Ich erhielt so Phenylformiat als ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche, welcher an den des Diphenylcarbonats erinnerte. Es löst sich erst nach einiger Zeit in kalter verdünnter, schneller in concentrirter Natronlauge. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure siedete das Oel bei 179°—180°, aber unter starker Zersetzung, denn das Destillat war nur noch zum Theil in Alkalien unlöslich.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 142.
[2]) Dies. Journ. [2] **25**, 282.
[3]) Das. [2] **26**, 62.

Das weder rein noch trocken erhaltene Phenylformiat behandelte ich in ätherischer Lösung mit Natriummerkaptid. Wasser löste aus dem Produkte Phenolnatrium und schied eine ätherische Schicht ab. Aus dieser erhielt ich nur sehr geringe Mengen einer zwischen 80° und 90° siedenden Flüssigkeit, welche das Merkaptan an widrigem Geruche übertraf. Es scheint hiernach, dass Thioäthylformiat schon in der Kälte von wässrigen Alkalien verseift wird.

III. Thioäthylacetat aus Phenylacetat.

Nach mehreren Versuchen hielt ich folgendes Verfahren ein. Reines Phenylacetat (ein Molekül) wurde in einer gelinde erwärmten Reibschale allmälig mit etwas mehr als einem Molekül Natriummerkaptid zusammengerieben, wobei sich die Masse stark erwärmte. Das Produkt löste ich in eiskaltem Wasser, trennte das abgeschiedene Oel und trocknete es über Chlorcalcium. Nach mehrmaligem Rectificiren siedete fast die ganze Menge zwischen 116°—118°. Die vom Oele gesonderte wässrige Lösung schied auf Säurezusatz Phenol ab. Spätere Versuche mit anderen Estern machen es wahrscheinlich, dass es auch hier besser ist, das Zusammenreiben unter Aetherzusatz vorzunehmen und das Gemisch vor der Behandlung mit Wasser kurze Zeit sich selbst zu überlassen.

Die erhaltene Flüssigkeit vom Siedepunkt 116°—118° zeigte alle Eigenschaften des Thioäthylacetats, welches bei 116° sieden soll.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat und Kupferoxyd gaben 0,2019 Grm. Substanz 0,33505 Grm. Kohlensäure und 0,14635 Grm. Wasser. Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius gaben 0,1071 Grm. Substanz 0,2391 Grm. Bariumsulfat.

Für CH_3-$COSC_2H_5$ berechnet.		Gefunden.
C	46,2	45,9
H	7,7	8,05
S	30,77	30,66

Die Reaction verläuft also gemäss der Gleichung:

$$CH_3.CO(OC_6H_5) + Na(SC_2H_5) = CH_3CO(SC_2H_5) + Na(OC_6H_5).$$

Es kann nicht zweifelhaft sein, dass sich die Phenylester anderer Fettsäuren analog verhalten.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Phenylester aromatischer Säuren und mehrbasischer Fettsäuren, wie Bernsteinsäure, Citronensäure, Benzoësäure und Salicylsäure.

IV. Dithioäthylsuccinat aus Diphenylsuccinat.

Diphenylsuccinat und Natriummerkaptid setzen sich sehr glatt um in Dithioäthylsuccinat und Phenolnatrium:

$$C_2H_4(COOC_6H_5)_2 + 2\,NaSC_2H_5 = C_2H_4(COSC_2H_5)_2 + 2\,NaOC_6H_5.$$

Ein Molekül Diphenylsuccinat (42 Grm.) wurde mit absolutem Aether und etwas mehr als zwei Molekülen Natriummerkaptid (30 Grm.) bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Die ganze Masse löste sich zur dünnen Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit Phenolnatrium abschied. Wärmeentwickelung war nicht bemerkbar. Der resultirende dicke Brei gab auf Wasserzusatz eine ätherische Lösung von Dithioäthylsuccinat und eine wässrige von Phenolnatrium. Aus der letzteren konnten nach dem Ansäuern 25 Grm. Phenol extrahirt werden. Nach der obigen Gleichung sollen 29 Grm. erhalten werden. Die von der wässrigen Lösung getrennte Aetherschicht wurde mehreremale mit Wasser geschüttelt, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirte, dann getrocknet, und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel siedete nach zweimaligem Trocknen und Rectificiren mit Ausnahme eines sehr geringen Vorlaufes vollständig von 269° bis 271° und bestand aus Dithioäthylsuccinat.

Das Dithioäthylsuccinat, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, bildet in reinem Zustande ein wasserhelles Oel von lauchartigem Geruche. Es färbt sich nach einiger Zeit gelblich und siedet unter ganz geringer Zersetzung von 270° bis 271°.

Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius gaben 0,1329 Grm. Substanz 0,2971 Grm. Bariumsulfat.

Der Körper $C_2H_4(COSC_2H_5)_2$ enthält:		Gefunden.
S	31,0 %	30,7 % S

V. Trithioäthylcitrat aus Triphenylcitrat.

Da die Citronensäure nicht leicht vollständig wasserfrei zu erhalten ist, so benutzte ich zur Bereitung des Triphenylcitrats fein zerriebenes, bei 170° getrocknetes, neutrales Natriumcitrat, mischte dasselbe in einer Kochflasche mit drei Molekülen Phenol, erwärmte den mit Bunsenventil versehenen Kolben auf einem Wasserbade und gab nach und nach etwas über ein Molekül Phosphoroxychlorid hinzu. Bei Anwendung von 60 Grm. Natriumcitrat hörte die Salzsäureentwickelung nach 15—18 Stunden auf. Das Produkt war ein dicker, braungelber Syrup, welcher auf Zusatz von Wasser ein Oel abschied. Dieses Oel erstarrte beim Zerreiben mit erneutem Wasser zu einer hellgelben Krystallmasse. Diese wurde mit Sodalösung behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Das Triphenylcitrat $C_3H_5O(COOC_6H_5)_3$ bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 124,5°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem heissen Alkohol, etwas weniger in kaltem.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,1209 Grm. Substanz 0,05395 Grm. Wasser und 0,3031 Grm. Kohlensäure.

Der Formel $(C_3H_5O(COOC_6H_5)_3$ entsprechen:		Gefunden.
C	68,57 %	68,374 %
H	4,76 „	4,96 „

Triphenylcitrat (ein Molekül) wurde mit absolutem Aether und Natriummerkaptid (etwas über drei Moleküle) innig zusammengerieben. Der dünne Brei ging beim Aufbewahren in einer gut verkorkten Kochflasche in eine klare Lösung über, aus welcher das darin enthaltene Phenolnatrium selbst nach zweitägigem Stehen nicht ausfiel. Wasser löste aber aus der Masse das Phenolnatrium unter Abscheidung einer ätherischen Schicht, welche bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers versuchte ich, das zurückbleibende Oel im Vacuum zu fractioniren. Dabei zersetzte

es sich jedoch unter starker Verkohlung vollständig. Die Unmöglichkeit, diesen Thioester zu destilliren, erschwerte seine Reindarstellung ungemein. Jedoch war das nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum aus einem Oelbade von 110° zurückbleibende Oel, nachdem ich es noch über Chlorcalcium getrocknet hatte, fast reines Thioäthylcitrat.

Trithioäthylcitrat ist ein schwach gelbrothes Oel, welches merkaptanartig riecht und mit Triäthylcitrat den intensiv bittern Geschmack gemein hat.

Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius lieferten 0,13125 Grm. Subtanz 0,2705 Grm. Bariumsulfat.

Die Verbindung $C_3H_5O(COSC_2H_5)_3$ enthält:		Gefunden.
S	29,6 %	28,27 %

Trotz dieser nicht ganz stimmenden Analyse, zu welcher ja eine kaum einer Reinigungsoperation unterworfene Substanz benutzt worden war, kann kein Zweifel herrschen, dass auch in diesem Falle die Reaction nach der Gleichung verlief

$$C_3H_5O(COOC_6H_5)_3 + 3NaSC_2H_5 = C_3H_5O(COSC_2H_5)_3 + 3NaOC_6H_5.$$

VI. Thioäthylbenzoat aus Phenylbenzoat.

Ein Molekül des reinen Phenylbenzoats, nach dem Verfahren von Nencki und Rasiński dargestellt, wurde mit etwas mehr als einem Molekül Natriummerkaptid und absolutem Aether zusammengerieben. Die Reaktion verlief langsamer, als in den vorhergehenden Fällen und ohne bemerkbare Wärmeentwicklung. Binnen wenigen Minuten war die ganze Masse in eine Lösung übergegangen, aus welcher sich bald festes Phenolnatrium abschied. Der Brei wurde noch einige Zeit sich selbst überlassen, dann mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel getrennt, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. In der wässrigen Lösung befand sich Phenolnatrium und das überschüssige Natriummerkaptid. Das trockne Oel destillirte nach einem geringen Vorlaufe von Aether bei 241°—243°. Es zeigte den charakteristischen

Geruch und alle sonstigen Eigenschaften des von Engelhardt, Latschinow und Malyschew[1]) schon beschriebenen, auf andere Weise erhaltenen „Thioäthylbenzoats".

Hieraus geht hervor, dass auch die Phenylester aromatischer Säuren die Gruppe $(C_6H_5-O)-$ gegen $(C_2H_5-S)-$ austauschen:

$$C_6H_5.COOC_6H_5 + NaSC_2H_5 = C_6H_5.COSC_2H_5 + NaOC_6H_5.$$

VII. Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylsalicylat und Phenylmethylsalicylat. Thioäthylmethylsalicylat.

Zur Darstellung von Phenylsalicylat schmolz ich 69 Grm. Salicylsäure (1 Molekül) mit 48 Grm. Phenol (1 Molekül) bei ungefähr 135° zusammen und setzte in kleinen Portionen 28 Grm. Phosphoroxychlorid (etwas über $^1/_3$ Molekül) hinzu. Sobald die Salzsäureentwicklung im Gange war, liess ich das Gemisch auf 125° bis 120° erkalten und erhitzte es während der ganzen folgenden Reaktion nicht höher. Gegen Ende des Processes setzte sich am Boden des Gefässes eine zähe Schicht von Phosphorsäure fest, von welcher der Phenylester in viel kaltes Wasser abgegossen wurde. Er schied sich zunächst als schwach röthlich gefärbtes Oel ab, welches durch Behandeln mit erneutem Wasser zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Diese rieb ich mit verdünnter Sodalösung zusammen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte, also alle noch beigemengte Salicylsäure gelöst war. Hierauf wurden die Krystalle abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus starkem Weingeist umkrystallisirt. Ich erhielt statt 107 Grm. 99 Grm. fast weisses Phenylsalicylat. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der Ester zuerst in Form kleiner Oeltröpfchen aus, welche bei der Berührung mit einem Krystall des Körpers und beim Abkühlen krystallinisch erstarren.

Eine Elementaranalyse gab aus 0,1554 Grm. Subst. 0,4128 Grm. Kohlensäure und 0,0681 Grm. Wasser.

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, S. 353.

Der Körper $C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\OH\end{cases}$

	verlangt:	Gefunden.
C	72,90 %	72,42 %
H	4,67 „	4,87 „

Das Phenylsalicylat ist noch nicht dargestellt worden. Es bildet farblose, rhombische Tafeln (aus Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 42° bis 42,5°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Methyl- und Aethylalkohol. Der Ester ist ferner leicht löslich in Aether. In festem Zustande ist er fast geruchlos, dagegen besitzt die verdünnte alkoholische Lösung einen an Wintergrünöl erinnernden Geruch. Das Phenylsalicylat zeigt sehr schön die Erscheinung der Ueberschmelzung. Lässt man geschmolzenen Ester langsam erkalten, so bleibt er flüssig und wird erst beim Reiben mit einem Glasstabe oder durch hineingeworfene Krystalle unter bedeutender Temperaturerhöhung wieder fest. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Kochende Natronlauge verseift den Ester sofort, während beim Zusammenreiben mit kalter, concentrirter Natronlauge ein dicker Brei von Natriumsalicylsäurephenylester, $C_6H_4\overset{COOC_6H_5}{ONa}$ entsteht. Dieses Natriumsalz löst sich in Wasser und Alkohol. Die kalte wässrige Lösung scheidet auf Säurezusatz unverändertes Phenylsalicylat ab, zersetzt sich aber beim Kochen sehr leicht in Phenol und Natriumsalicylat:

$$C_6H_4\overset{COOC_6H_5}{ONa} + H_2O = C_6H_4\overset{COONa}{OH} + C_6H_5OH.$$

Um das Phenylsalicylat in Thioäthylsalicylat überzuführen, rieb ich es mit absolutem Aether und der äquivalenten Menge Natriummerkaptid zusammen. Die Mischung gestand zu einem dicken Brei, welcher nicht wie in den früheren Fällen in eine Lösung überging, sondern nichts weiter als Natriumphenylsalicylat, $C_6H_4\overset{ONa}{COOC_6H_5}$ und Merkaptan enthielt.

Die dem Merkaptan überlegene Säurenatur des Phenols hatte sich auch hier geltend gemacht, aber nicht durch Bildung von Phenolnatrium und Thioäthylsalicylat, sondern in der Weise, dass das substituirte Phenol $(C_6H_5OCO.C_6H_4)OH$ seinen Hydroxylwasserstoff gegen das Metall des Merkaptids austauschte:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix} = NaSC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\ONa\end{matrix} + C_2H_5SH.$$

Da das entstandene Natriumsalz in Aether vollständig unlöslich ist, hatte der Zusatz eines zweiten Moleküls Natriummerkaptid keine Wirkung. Auch der Ersatz des Aethers durch Alkohol führte nicht zu dem gewünschten Thioäthylsalicylat. Es blieb daher nur übrig, die Reaktion an einem Phenylsalicylat zu studiren, dessen Hydroxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt war.

Ich wählte Phenylmethylsalicylat und stellte dieses aus Methylsalicylsäure und Phenol ganz analog dem Phenylsalicylat dar. Die Reaktion begann hier bei 125° und wurde grösstentheils bei 110°—115° weitergeführt. Das Produkt, in der beim Phenylsalicylat beschriebenen Weise behandelt, erstarrte nicht so schnell wie dort zu einem Krystallbrei. Der getrocknete rohe Ester wurde aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, und der in der Mutterlauge bleibende Rest mit Wasser gefällt.

Phenylmethylsalicylat, $C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}$, bildet weisse sechsseitige, wahrscheinlich monokline Prismen (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzpunkte 59°, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Methyl- und Aethylalkohol, sehr leicht löslich in Aether.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,1722 Grm. Subst. 0,0851 Grm. Wasser und 0,46755 Grm. Kohlensäure.

Die Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}COOC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}$

	verlangt:	Gefunden.
C	73,7 %	74,0 %
H	5,3 „	5,5 „

Thioäthylmethylsalicylat.

Reines Phenylmethylsalicylat wurde mit absolutem Aether und etwas mehr als der äquivalenten Menge Natriummerkaptid zusammengerieben. Beim Aufbewahren des Breies in einem gut verschlossnen Kölbchen trat nach einiger Zeit vollständige Lösung und darauf eine geringe Abscheidung von Phenolnatrium ein. Die Lösung wurde in Wasser von 0° gegossen, da die Ester der Salicylsäure durch Alkalien bekanntlich schon bei geringem Erwärmen verseift werden, das ausgeschiedene Oel mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether gewann ich noch etwas Oel und fügte es zur Hauptmenge.

Die wässrige Lösung enthielt Phenolnatrium und das überschüssig angewandte Natriummerkaptid. Das trockne Oel wurde bei 80 Mm. Druck rectificirt. Schon nach wenig überdestillirten Tropfen stieg das Thermometer auf 196°, dann langsam bis 199°.

Thioäthylmethylsalicylat ist ein wasserhelles Oel, welches analog dem Thioäthylbenzoat nach Merkaptan und zugleich aromatisch riecht. Es siedet bei 80 Mm. Druck von 197° bis 198° unter minimaler Zersetzung.

Bei einer Schwefelbestimmung mit Soda und Kaliumchlorat nach Kolbe gaben 0,1247 Grm. Substanz 0,1497 Grm. Bariumsulfat.

Die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}COSC_2H_5\\OCH_3\end{cases}$

	verlangt:	Gefunden.
S	16,33 %	16,48 %

Die Reaction war also auch hier nach der Gleichung:

$$CH_3O.C_6H_4.COOC_6H_5 + NaSC_2H_5 = CH_3O.C_6H_4.COSC_2H_5 + NaOC_6H_5$$

verlaufen.

Wegen der leichten Zugänglichkeit der Phenylester bietet die in vorliegender Abhandlung beschriebene Reaction[1])

[1]) Dieselbe hat einige Aehnlichkeit mit der von Kekulé (Zeitschr. Chem. 1867, S. 196) und später von Weselsky (Ber. Berl. chem.

eine sehr bequeme Methode zur Herstellung von Thioestern besonders solcher Säuren, deren Chloride schwer darzustellen sind.

Davon abgesehen bildet das Hauptergebniss dieser Arbeit die Erkenntniss, dass Phenol saurer ist als Merkaptan.

„Alkohol, Merkaptan, Phenol, Thiophenol" bilden somit eine Reihe, in welcher von links nach rechts die basischen Eigenschaften ab-, die sauren zunehmen."

Diese Reihe führt zu einigen Folgerungen.

Zum Beispiel werden bei gewöhnlicher Temperatur „Phenolate" $[C_6H_5O]-\overset{I}{M}$ auf die „Ester der Alkohole" $[R-CO]-[OC_2H_5]$ (oder allgemeiner $[R-CO]-[-O\,Alk.]$) nicht einwirken, denn das saure Phenol ist schon mit der Base, der basischere Alkohol schon mit der Säure verbunden. Die in diesem Falle einzig mögliche Umsetzung, nämlich diejenige, dass die Säure des Esters das Alkali an sich reisst, und gleichzeitig Phenyläther gebildet werden, findet nur mit den Estern der Mineralsäuren und auch da nur bei höherer Temperatur statt: Darstellung von Phenyläthern aus Phenolnatrium und Alkylhalogenen oder Alkylkaliumsulfat.

Dagegen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur „Phenolate" „die Ester des Thiophenols" in „Thiophenolat" und „Ester des Phenols" umsetzen. Ferner werden Merkaptide ausser den Estern des Phenols auch die des Thiophenols zerlegen, und Alkoholate die Ester des Merkaptans, Phenols und Thiophenols.

Dass diese letztere Folgerung kein Fehlschluss ist, prüfte ich noch an dem Verhalten des Natriumäthylats zum Diphenylcarbonat.

VIII. Diphenylcarbonat und Natriumäthylat.

Ich erhielt aus diesen Körpern in der That Diäthylcarbonat und Phenolnatrium gemäss der Gleichung:

Ges. 2, 250) untersuchten „Verseifung" der Phenylester durch HKS, wobei neben Phenolkalium die Kaliumsalze der Thiosäuren entstehen, z. B.:

$$CH_3COOC_6H_5 + 2\,K\text{-}SH = CH_3CO\text{-}SK + C_6H_5OK + H_2S.$$

$$CO(OC_6H_5)_2 + 2NaOC_2H_5 = CO(OC_2H_5)_2 + 2NaOC_6H_5.$$

Reibt man Diphenylcarbonat und Natriumäthylat in einer kalten Reibschale zusammen, so findet nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion unter theilweiser Schwärzung und so starker Wärmeentwicklung statt, dass das gebildete Diäthylcarbonat vollständig verdampft. Deshalb musste das folgende Verfahren innegehalten werden, welches sich jedenfalls auch für die am Anfange beschriebene Ueberführung des Diphenylcarbonats in Dithioäthylcarbonat eignen wird.

Ein Molekül Diphenylcarbonat wurde in einem Kolben mit absolutem Aether übergossen und nach und nach mit überschüssigem, absolut trocknem Natriumäthylat (etwa drei Molekülen) behandelt. Oefteres Kühlen hielt die Reactionstemperatur niedrig. Anfangs trat Lösung ein, bald darauf Abscheidung von Phenolnatrium. Wasser löste aus dem Produkte Phenolnatrium und schied eine ätherische Schicht ab, welche mit Wasser gewaschen und über Kalk getrocknet wurde. Durch Rectification erhielt ich in ziemlich guter Ausbeute Diäthylcarbonat vom Siedepunkt 126° bis 128°. Bei Mangel an Natriumäthylat bilden sich nicht unbeträchtliche Mengen eines höher siedenden Produktes, welches wahrscheinlich Aethylphenylcarbonat $CO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ enthält.

Ich habe vorhin an einigen Schlüssen erläutert, dass durch eine Reihe wie die oben aufgeführte die Wechselbeziehungen der Körper zu einander auf einfache Weise klar in die Augen springen. Es würde deshalb wohl keine verlorene Mühe sein, die hauptsächlichsten Körper der organischen und vielleicht auch der Mineralchemie, welche durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten, an diese Reihe anzuschliessen.

Nur zur Erläuterung dieses Gedankens soll folgende, ganz fragmentarische Reihe dienen: Alkoholbasen, Aniline, Acetamid, Acetanilid, Alkohole, Merkaptane, Phenole, Thiophenole, Carbonsäuren, Sulfosäuren.

Also auch in dieser Reihe nehmen die basischen Eigenschaften von links nach rechts ab, die sauren zu.

Anhang.

Bildung von Orthobenzophenonoxyd aus Phenylsalicylat.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenylsalicylats in der Hitze. Während es beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf 240° unverändert blieb, zersetzte es sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck vollständig. Durch Rektificiren des Destillats wurde neben einer grossen Menge Phenol ein syrupöser Rückstand gewonnen, welcher bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler O-Benzophenonoxyd lieferte.

Von der Untersuchung des syrupösen Zwischenproduktes absehend und nur die Darstellung von Benzophenonoxyd im Auge behaltend, modificirte ich den Versuch in folgender Weise:

In einem mit aufsteigendem Kühlrohr und sich daranschliessendem Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen wurde Phenylsalicylat im Sieden erhalten. Anfangs spaltete sich nur wenig Kohlensäure, aber viel Phenol ab, welches ich von Zeit zu Zeit bis 190° abdestillirte. Beim darauffolgenden Wiedererhitzen fand immer eine verhältnissmässig starke Kohlensäureentwicklung statt. Liess die Phenol- und Kohlensäureentwicklung nach, was bei 30 bis 40 Grm. Ester nach 9 bis 10 Stunden der Fall war, so wurde der dunkle, krystallinisch erstarrende Rückstand rektificirt. Das Thermometer stieg schnell auf 360°, und unter Zurücklassung von wenig Kohle destillirte ein gelblicher, sofort erstarrender Körper vom Schmelzpunkt 160°. Dieser krystallisirte aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170° bis 171°, war mit Wasserdämpfen flüchtig und löste sich beim Schütteln mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd vollständig auf. Die in Wasser gelöste Kalischmelze wurde angesäuert, mit Aether extrahirt, der Aether mit Ammonium-

carbonatlösung geschüttelt und hierauf verdunstet. Zurück blieb Phenol, welches mit Brom Tribromphenol lieferte. Die Ammoniumcarbonatlösung gab nach dem Ansäuern an Aether Salicylsäure ab.

Der erhaltene Körper ist nach dem Vorstehenden unzweifelhaft O-Benzophenonoxyd $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, welches aus dem Phenylsalicylat nach folgender Gleichung entstehen muss:

$$2C_6H_4\begin{matrix}-COOC_6H_5\\-OH\end{matrix} = C_{13}H_8O_2 + CO_2 + 2C_6H_5OH.$$

Ich erhielt bei einem Versuche neben 13 Grm. Phenol 13,9 Grm. rohes Benzophenonoxyd. Die obige Gleichung verlangt 13,6 Grm. Benzophenonoxyd auf 13 Grm. Phenol.

Da Phenylsalicylat leicht und in fast theoretischer Ausbeute zu gewinnen ist, betrachte ich dasselbe als das beste Ausgangsmaterial zur Herstellung von Orthobenzophenonoxyd.

Wie schon erwähnt, geht der Entstehung dieses Körpers die eines Zwischenproduktes voran. Nimmt man als solches Salicylid an. so gestaltet sich die Erklärung des Vorganges sehr einfach:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\overset{1)}{-}CO\\\underset{2)}{-}O\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}OC_6H_5 & H\\H & C_6H_5O-\end{matrix}}\begin{matrix}O-\\CO-\end{matrix}\overset{1)}{\underset{2)}{C_6H_4}} = C_6H_4\begin{matrix}\overset{1)}{-}CO-O-\\\underset{2)}{-}O-CO-\end{matrix}\overset{1)}{\underset{2)}{C_6H_4}}.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\overset{1)}{-}CO\\\underset{2)}{-}O\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}}\overset{1)}{\underset{2)}{C_6H_4}} = CO_2 + C_6H_4\begin{matrix}\overset{1)}{-}CO-\\\underset{2)}{-}O-\end{matrix}\overset{1)}{\underset{2)}{C_6H_4}}.$$

Durch die letzte Gleichung erklärt auch W. H. Perkin[1]) die Bildung von Benzophenonoxyd aus Salicylsäure und Acetanhydrid.

Da mir kein Salicylid zu Gebote stand, so konnte ich leider nicht prüfen, ob dieses beim Erhitzen für sich oder mit Phenol wirklich Benzophenonoxyd liefert. Das Gelingen

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 339.

dieser Umwandlung würde ein Beweis für die in obigen Gleichungen angenommene doppelte Salicylidformel sein. Aber unwahrscheinlich bliebe dann immer noch die merkwürdige Art der Abspaltung von Kohlensäure, wie sie in vorstehender Gleichung II angedeutet ist. Ich glaube vielmehr, dass diese Abspaltung im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_4\begin{matrix}{}^{1)}\\ {}^{2)}\end{matrix}\begin{matrix}\text{-CO-O-}\\ \text{-O-CO-}\end{matrix}C_6H_4\begin{matrix}{}^{1)}\\ {}^{2)}\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}{}^{1)}\\ {}^{2)}\end{matrix}\text{-CO}\\ C_6H_4\begin{matrix}{}^{1)}\\ {}^{2)}\end{matrix}\text{-O}\end{matrix}.$$

Diese letzte Formel giebt auch E. Spiegler[1]) dem Benzophenonoxyd wegen der Unfähigkeit desselben, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin die für Ketone charakteristischen Verbindungen zu bilden. Durch Oxydation des Benzophenonoxyds wird sich die Frage nach seiner Constitution entscheiden lassen. Gehört dasselbe zu den Lactonen, so wird durch Oxydation Phtalsäure entstehen.

Die Reaction, durch welche Phenylsalicylat in Benzophenonoxyd verwandelt wird, scheint auch für Phenylester anderer Oxysäuren zu gelten. Citronensäurephenylester spaltet beim Erhitzen mit grosser Leichtigkeit Phenol und Kohlensäure ab, und auch Oxybenzoesäurephenylester erleidet eine ähnliche Umwandlung, mit deren Studium Herr stud. Retter beschäftigt ist.

Ich beabsichtige zu entscheiden, ob die Ueberführung einer Oxy- oder Amidosäure in ihren Phenylester und das Erhitzen desselben eine Methode ist zur Darstellung von Condensationsprodukten der Zusammensetzung $R^{II}\begin{matrix}-CO\\ -O\end{matrix}>$ und $R^{II}\begin{matrix}-CO\\ -NH\end{matrix}>$.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 17, 807.

Ueber die magnetische Circular-Polarisation der Verbindungen im Verhältniss zu deren chemischen Constitution, mit Bemerkungen über die Darstellung und specifischen Gewichte der untersuchten Körper;

von

W. H. Perkin.

Vor etwa zwei Jahren habe ich einige Experimente und Beobachtungen über die magnetische Circular-Polarisation chemischer Körper veröffentlicht und zugleich die von verschiedenen Forschern, insbesondere die von De la Rive und Becquerel gemachten Arbeiten über diese Sache kurz besprochen. Betont wurde von mir, dass eine definitive Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen und deren magnetischen Circular-Polarisations-Vermögen bis dahin nicht aufgefunden war. Auch versuchte ich damals zu zeigen, dass es nicht zu erwarten sei, eine solche Beziehung mittelst der gewöhnlichen Berechnungsweise der Resultate — die darin besteht, das magnetische Drehungsvermögen gleicher Längeneinheiten flüssiger Körper zu vergleichen — zu entdecken, dass man aber die erwünschte Auskunft erhalten werde durch Vergleichen gleicher Längeneinheiten der Dämpfe, da in solchen Räumen gleich viele Molecüle enthalten seien. Da aber eine solche Untersuchung sehr grosse Schwierigkeiten bereiten würde, so wurde darauf hingewiesen, dass dasselbe Resultat dadurch zu erreichen sei, dass man die Ergebnisse der Untersuchungen von Längeneinheiten der Flüssigkeiten auf diejenigen Längen reducirte, welche durch Verdichtung gleicher Längeneinheiten der Dämpfe erhalten werden — oder, mit anderen Worten, auf Längen, welche im Verhältniss zu ihren Moleculargewichten (mit der nöthigen Correction für die Dichtigkeit) stehen. Dies kann durch die einfache Formel

$$\frac{r \times M}{d}$$

bewerkstelligt werden, worin r = die beobachtete Rotation, M = das Moleculargewicht und d = die relative Dichte bedeutet. Wenn man diese Berechnung sowohl für die Substanz wie auch für die Vergleichssubstanz (gewöhnlich Wasser) ausgeführt hat, so ist es nur nöthig, das Ergebniss der ersteren durch das des letzteren zu theilen, um den „Molecularcoefficient der magnetischen Rotation" oder kurz „das magnetische Drehungsvermögen" zu erhalten.

Durch die in dieser Weise ausgeführte Berechnung der Resultate, welche ich und andere Forscher erhalten hatten, stellte sich ein bestimmtes Verhältniss zwischen magnetischem Drehungsvermögen und chemischer Zusammensetzung heraus. Da es mir wahrscheinlich war, dass eine nähere Erforschung dieser Frage Resultate ergeben würde, welche dem Chemiker von praktischem Werthe sein würden, so setzte ich diese Arbeit fort, und lege hiermit die Beschreibung der Untersuchung von ungefähr 140 verschiedenen Substanzen der Fettreihe vor. Mein Vorhaben, in dieser Mittheilung auch Körper der aromatischen Reihe einzuschliessen, habe ich auf spätere Zeit aufgeschoben, hoffe aber, diesen Theil der Arbeit bald weiterzuführen.

Zwei Einrichtungen können benutzt werden, um die zu untersuchenden Substanzen der magnetischen Wirkung auszusetzen; entweder bringt man dieselben zwischen die durchbohrten Polstücke eines Electromagnets oder in eine von einem magnetischen Strom durchlaufene Spirale. Alle in dieser Mittheilung beschriebenen Beobachtungen wurden nach der ersteren Methode gemacht. Versuche mit der Spirale wurden gemacht, doch hat diese Methode mehrere Nachtheile: erstens ist die schnelle, durch Erwärmung des Drahtes verursachte Veränderung der Temperatur ein Uebelstand, da sie nicht nur die Temperatur der Substanz ändert, sondern auch die Bildung von Wärmeströmungen veranlasst und dadurch die polarimetrischen Ablesungen schwierig und ungenau macht; und zweitens wird eine grössere Menge der Substanz benöthigt.

Eine ausführliche Beschreibung des angewandten Apparates und der Untersuchungsmethoden, sowie der zur möglichsten Vermeidung von Fehlerquellen nöthigen Vorsichtsmassregeln und Correctionen ist schon im „Journal of the Chemical Society" 1884, Bd. 45, S. 422—441 veröffentlicht worden, und ich möchte hier, der Ersparniss des Raumes wegen, einfach auf jene Beschreibung verweisen.

Wichtigkeit der Reinheit von den zu untersuchenden Substanzen und der Genauigkeit von deren Dichtebestimmungen.

Die Reinheit der Substanz gehört bei der Bestimmung physikalischer Constanten unbedingt zu den wichtigsten Erfordernissen, die Gewinnung vollständig reiner Körper andererseits zu den schwierigsten Aufgaben. Alle in dieser Mittheilung beschriebenen Substanzen sind entweder in meinem Laboratorium dargestellt worden, oder, wenn käuflich bezogen, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen: man darf annehmen, dass sie in der grössten Mehrzahl der Fälle der absoluten Reinheit sehr nahe gekommen sind. Zum Fractioniren der leicht flüchtigen Körper wurde entweder eine Modification des Linnemann'schen Dephlegmators, oder ein einfaches, senkrechtes Destillationsrohr, an welches nahe dem oberen Ende eine zur Aufnahme des Thermometers dienende Kugel angeblasen war, benutzt. Die letztgenannten Röhren waren circa 1 M. lang, während für weniger flüchtige Körper kürzere Röhren angewendet wurden. Beim Gebrauch sehr langer Destillationsröhren ist es nothwendig, sie gut vor Luftzug zu schützen, sonst ist es unmöglich, die Destillation zu reguliren. Das Fractioniren der Alkyl-Chloride und der Paraffine ist am schwierigsten gewesen, da wegen der sehr niedrigen specifischen Wärme von deren Dämpfen die Angaben des Thermometers nicht zuverlässig sind. Für das eigentliche Fractioniren sollte aber die Destillation sehr langsam ausgeführt werden. Bei der Destillation solcher Körper ist es zweckmässig, den Theil des Rohres, wo die Thermometerkugel sich befindet, mit Flanell oder Baumwolle zu umgeben.

Eine weitere Schwierigkeit ist, die Körper vollständig wasserfrei zu erhalten. Wenn die Substanz es verträgt, ist zum Trocknen Phosphorsäure-Anhydrid angewandt worden. Muthmaasslich absorbiren die meisten Körper kleine Spuren Wasser aus der Feuchtigkeit der im Apparate befindlichen Luft. Wenn dies der Fall ist, so erhellt es, dass eine Substanz, die oft fractionirt und jedesmal mit einem neuem Quantum feuchter Luft in Berührung kommt, ziemlich viel Wasser absorbiren wird. Mehrmals habe ich bemerkt, dass wenn ein Körper vom Phosphorsäure-Anhydrid abdestillirt und dann ohne das Anhydrid noch einmal destillirt wird, die jedesmal bestimmte Dichte der Substanz eine Aufnahme von Wasser beim zweiten Destilliren anzeigt. Hochsiedende Körper lassen sich viel leichter vom Wasser befreien. Gleich anderen Beobachtern habe ich im Natrium ein unbefriedigendes Mittel zum Trocknen der Alkohole, besonders der secundären und der tertiären Alkohole gefunden. Bariumoxyd wirkt auch nicht befriedigend. Wasserfreies schwefelsaures Kupfer und gebrannter Kalk scheinen die besten Trockenmittel für Alkohole zu sein, aber sie wirken langsam. Auch beim Trocknen der Ketonen habe ich schwefelsaures Kupfer angewandt. Aldehyde verändern sich so leicht, dass es gefährlich ist, sie lange Zeit in Contakt mit irgend einem Trockenmittel stehen zu lassen. Wasserfreies kohlensaures Kalium oder Chlorcalcium ist in diesen Fällen gebraucht worden.

Malonsäureäthyläther und seine Derivate, sowie Acetessigäther vertragen langsame Destillation nicht, ohne sich partiell zu zersetzen, daher es gut ist, sie unter vermindertem Drucke zu destilliren. Das Gleiche gilt für die Bromide mehrerer Olefine etc.

Die Aether der höheren Fettsäuren lassen sich viel besser destilliren, als die Säuren selbst. Zur Reinigung dieser Säuren wird es sich als zweckmässig herausstellen, die Säuren in ihre Aether überzuführen, diese sorgfältig zu fractioniren und schliesslich zu verseifen.

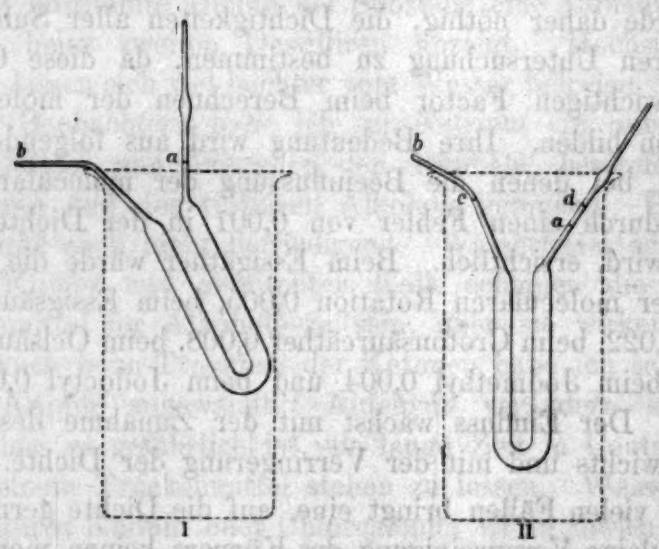
Bestimmung des specifischen Gewichts der untersuchten Substanzen.

Die Absicht, die schon früher veröffentlichten specifischen Gewichte von Körpern zu benutzen, hat sich nicht durchführen lassen. Erstens enthalten die bezüglichen Angaben häufig keine Andeutung der Temperatur des zum Vergleich benutzten Wassers. Sodann sind viele solche Dichtebestimmungen nur bei einer Temperatur gemacht worden, daher die Dichte für keine anderen Temperaturen berechnet werden können. Und endlich war es oft schwer, aus den vielen von einander abweichenden Angaben die richtige zu wählen. Es wurde daher nöthig, die Dichtigkeiten aller Substanzen vor deren Untersuchung zu bestimmen, da diese Grössen einen wichtigen Factor beim Berechnen der molecularen Rotation bilden. Ihre Bedeutung wird aus folgenden Beispielen, bei denen die Beeinflussung der molecularen Rotation durch einen Fehler von 0,001 in der Dichte angegeben wird, ersichtlich. Beim Essigäther würde die Aenderung der molecularen Rotation 0,005, beim Essigsäurecetyläther 0,022, beim Crotonsäureäther 0,008, beim Oelsäureäther 0,025, beim Jodmethyl 0,004 und beim Jodoctyl 0,012 betragen. Der Einfluss wächst mit der Zunahme des Moleculargewichts und mit der Verringerung der Dichte.

In vielen Fällen bringt eine, auf die Dichte gering wirkende kleine Verunreinigung des Körpers keinen merklichen Fehler der molecularen Rotation hervor, weil sie oft von gleicher Natur ist, sodass die bezüglich der Dichte und der Rotation hervorgerufenen Fehler sich mehr oder weniger ausgleichen.

Bei den Dichtigkeitsbestimmungen wurden zuerst die gewöhnlichen Sprengel'schen U-Röhren benutzt. Da aber solche Bestimmungen mit vielen sehr flüchtigen Körpern, oft bei Temperaturen weit unter der der umgebenden Luft, ausgeführt werden mussten, so erwiesen sich die gewöhnlichen Röhren als unzweckmässig. Sind die Körper sehr leichtflüchtig, wie Pentan und Aldehyd, so findet Verdampfung aus der capillaren Spitze des Rohres statt. Hierbei tritt

eine starke Temperaturerniedrigung und folglich Absetzen von Flüssigkeit an der Spitze ein. Dadurch wird die Flüssigkeit beständig vorwärts gesogen und eine fortwährend wachsende Verdampfung verursacht. Dieser Uebelstand kann durch das Benutzen von Glaskappen theilweise beseitigt werden; immerhin ist der Verlust bedeutend. Wenn die Suhstanz bei einer niedrigen Temperatur gemessen und dann, um genaue Wägungen ausführen zu können, sich selbst überlassen wird, bis sie die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, so findet bedeutende Ausdehnung der Flüssigkeit statt, derart, dass letztere zuweilen überläuft.



Um diese Unannehmlichkeiten zu beseitigen, ist eine Modification des Sprengel'schen Rohres benutzt worden. Dem Rohr wurde eine solche Gestalt gegeben, dass gleich nach der durch Neigen des Rohres bewirkten Einstellung der Substanz die Flüssigkeit von der Spitze zurückfliesst. Hierdurch wird jede merkliche Verdampfung vermieden, und, wenn nöthig, kann man durch Aufsetzen von Gummikappen den Apparat so gut wie vollständig zuschliessen. Auch wird ein genügender Raum gelassen, um das durch Ausdehnung verursachte Ueberfliessen der Flüssigkeit zu vermeiden. Die Gestalt des Apparates wird am besten aus der obigen Skizze ersichtlich.

No. I stellt das Rohr mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllt und zur Einstellung geneigt dar. Die Einstellung wird wie gewöhnlich mittelst gegen *b* gehaltenen Fliesspapiers bewerkstelligt. Sobald die Substanz bis zu Strich *a* eingestellt, wird das Rohr aufrecht, wie bei II, gestellt. Die Flüssigkeit fliesst dann von *b* nach *c* und von *a* nach *d* zurück: die Erweiterung des Capillars nahe *d* ist gross genug gemacht, um für jede mögliche Ansdehnung genügend zu sein. Diese Röhren werden jetzt bei den Dichtebestimmungen aller Flüssigkeiten angewandt; ihr Inhalt beträgt 5—10 Ccm. Vor dem Gebrauch werden sie immer eine Zeitlang in kochendem Wasser gelassen. Die punktirten Linien stellen das mit Wasser gefüllte Gefäss vor, welches zum Erreichen der gewünschten Temperatur dient.

Bei der Ausführung der Bestimmungen wurde das Wasser, worin das Rohr getaucht, während der Dauer des Versuches beständig in Bewegung gehalten. Die Temperatur des Wassers wurde mittelst eines in 0,02° eingetheilten und zu Kew corrigirten Thermometers bestimmt. Die Wägungen wurden auf den leeren Raum reducirt.[1])

Darstellung der untersuchten Substanzen und die beobachteten Rotationen.

Paraffine.

Eine Reihe von Paraffinen wurde aus Petroleum durch fractionirte Destillation, jedoch sehr schwer in genügend reinem Zustande für die Untersuchung ihrer magnetischen Rotation gewonnen. Diese Schwierigkeit rührt hauptsächlich von dem Vorhandensein der Isoparaffine neben den normalen her. Diese Iso-Verbindungen sieden bei einer niedrigeren Temperatur als die normalen, sie geben eine stärkere Rotation als diese. Wenn daher beim Fractioniren die Trennung der normalen Paraffine von den niederen und höheren Fractionen eine unvollständige ist, so werden Pro-

[1]) Bezüglich der angewandten Formel siehe Kohlrausch's Leitfaden der praktischen Physik 1880, S. 32.

ducte erhalten, welche eine zu hohe Rotation geben. Dementsprechend geben die mit den normalen verunreinigten Iso-Verbindungen zu niedrige Zahlen. Wenn das Petroleum nur eine Reihe von Homologen enthielte, so würden sich die auf beiden Seiten der Fraction liegenden Verunreinigungen gegenseitig mehr oder weniger ausgleichen.

Dank der Güte des Herrn Prof. Schorlemmer habe ich einige Paraffine erhalten, die er mit der grössten Sorgfalt fractionirt hat. Prof. Thorpe hat mir gütigst eine Menge des von ihm aus *Pinus sabiniana* erhaltenen Heptans zur Verfügung gestellt.

Pentan.

Zwei Präparate wurden untersucht; das eine von mir, das andere von Schorlemmer dargestellt. Sie wurden beide über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der Siedepunkt von Schorlemmer's Präparat war 36° bis 36,5° corr., und eine Bestimmung des specifischen Gewichts ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}63373, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}62503.$$

Folgende Zahlen für die magnetische Rotation wurden erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,5°	0,8862	5,651
	16,6	0,8919	5,642
	10,0	0,8983	5,631
	13,5	0,8964	5,647
	13,5	0,8923	5,620
Mittel	17,2	0,8930	5,638

Isopentan.

Zwei Präparate wurden auch hier untersucht. Sie wurden beide über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Schorlemmer's Präparat siedete bei 29°—32° corr. und Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}62479, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}61590.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,5°	0,8950	5,784
	21,5	0,8882	5,740
	17,0	0,8917	5,725
	11,0	0,9032	5,750
	11,0	0,9037	5,752
Mittel	16,4	0,8964	5,750

Hexan.

Das untersuchte Präparat, über Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete bei 68°—70° corr. und hatte folgende Dichte:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}67392, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}66619.$$

Die Bestimmung der magnetischen Rotation ergab:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,5°	0,9464	6,675
	11,5	0,9439	6,665
Mittel	11,0	0,9451	6,670

Isohexan.

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete es bei 59°—62° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}66334, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}65538.$$

Die Zahlen für seine magnetische Rotation waren folgende:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	24,0°	0,9325	6,789
	19,0	0,9373	6,784
	12,5	0,9394	6,750
	12,5	0,9402	6,753
Mittel	17,0	0,9373	6,769

Heptan.

Dieses schöne, aus *Pinus sabiniana* herstammende vollkommen reine Präparat wurde als eine zum Vergleich besonders geeignete Substanz einer ausführlicheren Untersuchung, als die schon beschriebenen Paraffine, unterworfen. Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete das Heptan beinahe constant bei 98,4° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}68851$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}68142$.

Thorpe fand für $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}68838$. Die Substanz wurde nochmals über Phosphorsäureanhydrid destillirt, und die Dichte des mittleren Antheils des Destillates wieder bestimmt. Sie war: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}68850$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,0°	0,9507	7,656
	13,0	0,9507	7,656
	11,0	0,9543	7,665
	12,0	0,9504	7,634
	12,0	0,9490	7,634
	17,0	0,9512	7,691
	17,3	0,9505	7,688
	17,6	0,9500	7,688
	18,0	0,9481	7,675
	12,3	0,9558	7,691
	12,6	0,9502	7,649
	12,9	0,9566	7,703
Mittel	14,1	0,9515	7,669

Di-Isopropyl.

Von dieser Substanz stand mir sehr wenig zur Verfügung; die einzig angegebene Dichte derselben, 0,668 bei 0°, musste zu Grunde gelegt und die Ausdehnung berechnet werden, was unbefriedigend ist. Die Röhren, in denen die Bestimmungen der magnetischen Rotation gemacht wurden, waren nur 50 Mm. lang.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation
	14,0°	0,9619	6,822
	14,0	0,9548	6,772
	16,0	0,9504	6,755
	16,0	0,9548	6,786
Mittel	15,0	0,9555	6,784

Amylen — Trimethyläthylen.

Amylen, zwischen 36°—39° siedend, wurde mit Jodwasserstoff in das Jodid übergeführt, dieses von leicht flüchtigen Produkten befreit und dann mit alkoholischem Kali zersetzt. Das Produkt destillirte bei 35°—37° corr., ging aber hauptsächlich bei 36° über.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}67037$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}66143$.

Diese Dichte ist höher als die für Amylen gewöhnlich angegebene; doch ist das bisher untersuchte Amylen wahrscheinlich mit Paraffinen und isomeren Amylenen verunreinigt gewesen.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	1,0447	6,077
	17,5	1,0492	6,107
	18,0	1,0493	6,113
	10,6	1,0637	6,143
	11,0	1,0634	6,145
	11,4	1,0608	6,131
	11,8	1,0651	6,161
	11,7	1,0569	6,104
	11,7	1,0569	6,104
	11,7	1,0609	6,127
Mittel	13,2	1,0571	6,121

Chloride.

Aethylchlorid.

Die Bestimmungen seines specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{2^0}{2^0} = 0{,}92295, \quad d\frac{6^0}{6^0} = 0{,}91708.$$

Nur wenige Bestimmungen der magnetischen Rotation dieses Körpers konnten ausgeführt werden, deren Resultate in folgenden Zahlen enthalten sind:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	5°	1,0341	4,034
	6	1,0334	4,038
	6	1,0349	4,044
	4	1,0348	4,031
	4	1,0389	4,047
Mittel	5	1,0352	4,039

Propylchlorid.

Diese Substanz wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Sie siedete bei 44°—45° corr. Bestimmungen ihrer Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}89296, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}88125.$$

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,0°	1,0347	5,040
	12,0	1,0334	5,033
	12,0	1,0363	5,048
	14,5	1,0462	5,111
	15,5	1,0373	5,074
	15,5	1,0374	5,073
	20,0	1,0252	5,042
	21,0	1,0234	5,040
	22,0	1,0225	5,041
Mittel	16,1	1,0229	5,056

Isopropylchlorid,

welches durch Sättigen von Isopropyl-Alkohol mit Chlorwasserstoff und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120° dargestellt und durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid von Wasser und Spuren noch unverändert gebliebenen Alkohols befreit wurde, siedete beinahe constant bei 35° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}86884, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}85750.$

Linnemann's Bestimmung, auf 15° umgerechnet, ergiebt $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8683.$

Isopropylchlorid lieferte folgende Zahlen für seine magnetische Rotation:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,2°	1,0228	5,157
	18,2	1,0225	5,156
	18,8	1,0181	5,138
	18,8	1,0181	5,138
	15,0	1,0302	5,173
	15,0	1,0278	5,161
	15,0	1,0266	5,155
	15,0	1,0320	5,182
	18,0	1,0240	5,162
	18,5	1,0240	5,166
	19,0	1,0222	5,160
Mittel	17,2	1,0244	5,159

Isobutylchlorid.

Ueber Phosphorsäureanhydrid destillirt, siedete dasselbe bei 68,5°—69° corr. Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}88356, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}87393.$$

Linnemann hat einen etwas niedrigeren Werth: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8798$ erhalten. Folgende Zahlen sind für die magnetische Rotation des Isobutylchlorids erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,7°	1,0530	6,143
	18,5	1,0504	6,134
	23,5	1,0490	6,166
	23,5	1,0430	6,132
	23,5	1,0457	6,147
Mittel	21,3	1,0482	6,144

Tertiäres Butylchlorid — Trimethylcarbinchlorid.

Dieser von Kahlbaum bezogene Körper wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, fractionirt und schliesslich über P_2O_5 destillirt. Er siedete bei 51°—52° corr. Die Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}84712, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}83683.$$

Die für die magnetische Rotation erhaltenen Werthe waren folgende:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,0362	6,255
	11,0	1,0360	6,253
	16,0	1,0271	6,238
	16,0	1,0340	6,280
	13,8	1,0361	6,276
	14,2	1,0346	6,270
	17,6	1,0294	6,243
	17,6	1,0306	6,250
	17,6	1,0306	6,250
Mittel	15,0	1,0327	6,257

Isoamylchlorid.

Diese Substanz wurde über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 97°—99° corr. Seine bleibende Rotation betrug nur 11,6′ für eine 200 Cm. lange Schicht. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}88006, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}87164.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation desselben erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	1,0614	7,156
	18,0	1,0642	7,175
	21,0	1,0597	7,166
	21,0	1,0614	7,177
Mittel	19,5	1,0617	7,168

Tertiäres Amylchlorid — Dimethyläthylcarbinchlorid.

Dasselbe wurde durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Dimethyläthylcarbinol dargestellt; mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete es bei 85°—86,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87086, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86219.$$

Für seine magnetische Rotation wurden folgende Werthe erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,5°	1,0429	7,161
	22,0	1,0529	7,206
	22,0	1,0610	7,209
	23,0	1,0475	7,174
	17,6	1,0514	7,162
Mittel	22,0	1,0511	7,182

Octylchlorid.

Mit Chlorwasserstoff gesättigter Octylalkohol wurde auf 120° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und das Produkt nochmals mit Salzsäure gesättigt und erhitzt. Das mit Phosphoroxychlorid behandelte und destillirte Oel wurde sodann mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 182,5°—183,5° corr. Bestimmungen des specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87857, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}87192.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,6°	1,0772	10,135
	17,6	1,0775	10,138
	17,6	1,0775	10,138
	15,5	1,0778	10,125
	16,5	1,0741	10,098
	16,5	1,0763	10,118
	21,6	1,0753	10,140
	21,6	1,0747	10,135
Mittel	18,1	1,0763	10,128

Secundäres Octylchlorid.

Dieses Chlorid wurde aus dem secundären Alkohol genau ebenso, wie der zuletzt beschriebene Körper dargestellt; es siedete bei 171°—173° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}87075, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}86388.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,0°	1,0788	10,245
	18,0	1,0822	10,278
	18,0	1,0788	10,245
	16,0	1,0787	10,229
	16,0	1,0778	10,220
	20,7	1,0795	10,274
	21,1	1,0774	10,257
	18,1	1,0778	10,247
Mittel	18,2	1,0769	10,248

Bromide.

Methylbromid.

Zur Darstellung desselben diente ein Gemisch von Methylalkohol, Bromwasserstoff- und Schwefelsäure. Das Bromid wurde über Phosphorsäureanhydrid destillirt und siedete constant bei 4,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{0,8^0}{0,8^0} = 1,73306, \quad d\frac{2,2^0}{2,2^0} = 1,72345.$$

Die erste Zahl wird für correct gehalten und stimmt ziemlich genau mit der von Merrill[1]) gefundenen, 1,732 bei 0°, überein. Die Richtigkeit der zweiten Bestimmung ist etwas zweifelhaft, und wegen der Milde des vorigen Winters gab es keine Gelegenheit, eine nochmalige Bestimmung zu machen und von Neuem Messungen der magnetischen Rotation dieses Bromids auszuführen. Die obigen Zahlen ergaben eine Verminderung der Dichte von 0,00686 für 1°. Da aber diese Abnahme zu gross erschien, so wurde sie durch Vergleichen mit den specifischen Gewichten der Jodide und Bromide berechnet und so 0,00572 für 1° ermittelt. Diese Zahl wurde bei Berechnung der Resultate angewandt.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	0,5°	1,5522	4,622
	1,0	1,5540	4,637
	1,3	1,5606	4,661
	2,0	1,5520	4,646
	2,5	1,5510	4,654
Mittel	1,5	1,5540	4,644

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 293.

Aethylbromid.

Diese Substanz, durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid gereinigt, siedete bei 38,5°—38,75° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}44988, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}43250.$$

Magnetische Rotation des Aethylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,0°	1,3933	5,847
	19,0	1,3906	5,835
	19,0	1,3941	5,850
	19,5	1,3986	5,873
	20,0	1,3883	5,832
	20,0	1,3874	5,828
	20,5	1,3962	5,870
	21,0	1,3957	5,872
Mittel	19,7	1,3948	5,851

Propylbromid.

Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete dasselbe bei 70,8°—71° corr.; Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}36110, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}34739.$$

Brühl's Bestimmung liefert, wenn umgerechnet, den Werth $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}36123$.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	18,5°	1,3688	6,896
	19,0	1,3659	6,885
	19,0	1,3646	6,879
	19,5	1,3658	6,888
	20,0	1,3632	6,878
Mittel	19,2	1,3657	6,885

Isopropylbromid.

Dieser über Phosphorsäureanhydrid destillirte Körper siedete bei 59° corr. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}31978, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}30522.$$

Linnemann's Bestimmungen ergaben $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}3172$, Brühl's $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}3193$.

Magnetische Rotation des Isopropylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,8°	1,3500	7,011
	17,8	1,3491	7,006
	18,6	1,3459	6,996
	18,6	1,3456	6,994
	15,7	1,3520	7,005
	15,7	1,3523	7,007
	15,7	1,3520	7,005
Mittel	17,1	1,3496	7,003

Isobutylbromid.

Ueber Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt, siedete dasselbe bei 91,3°—92,3° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}27221, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}25984.$$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	14,0°	1,3355	7,982
	14,0	1,3351	7,981
	14,0	1,3371	7,995
	18,5	1,3355	8,016
	18,5	1,3361	8,021
	18,5	1,3361	8,021
Mittel	16,2	1,3359	8,003

Tertiäres Butylbromid — Trimethylcarbinbromid.

Diese Substanz wurde durch Sättigung des kalt gehaltenen Trimethylcarbinols mit Bromwasserstoff erhalten. Nachdem das Gas einige Zeit eingeleitet worden, schied sich eine wässrige Schicht aus. Das Produkt wurde ca. 24 Stdn. stehen gelassen, dann schnell mit Wasser gewaschen und über kohlensaurem Kali getrocknet, schliesslich nach Be-

handeln mit Phosphorsäureanhydrid fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 70,5°—72,5° corr. Bestimmungen seiner Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}20200, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}18922.$$

Magnetische Rotation des Trimethylcarbinbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,5°	1,2992	8,249
	18,0	1,2985	8,249
	18,0	1,2985	8,249
	16,0	1,2978	8,224
	16,5	1,2963	8,219
	17,0	1,2950	8,218
	19,5	1,2959	8,245
	20,0	1,2956	8,248
Mittel	17,8	1,2971	8,238

Isoamylbromid.

In ähnlicher Weise, wie das vorige Bromid dargestellt, siedete dasselbe bei 120,2° — 120,7° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}21927$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}20834$.

Die bleibende Rotation betrug + 1,03° für eine 200 Mm. lange Schicht.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,8°	1,3079	9,014
	16,8	1,3101	9,028
	16,8	1,3088	9,020
	18,0	1,3162	9,081
	18,0	1,3141	9,066
Mittel	17,3	1,3114	9,042

Octylbromid.

Normaler Octylalkohol wurde mit Bromwasserstoff gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt. Die Röhren wurden dann geöffnet, die Flüssigkeit nochmals gesättigt und wieder erhitzt. Das von der wässrigen Schicht getrennte Oel wurde mit Phosphortribromür erhitzt, mit Wasser, dann mit verdünntem Alkali behandelt und destil-

lirt; es siedete bei 203°—204° corr. und lieferte bei Bestimmung der Dichte folgende Zahlen:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}11798, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}10993.$$

Magnetische Rotation des Octylbromids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,5°	1,2458	11,986
	20,0	1,2518	12,049
	20,5	1,2491	12,027
	21,0	1,2464	12,005
	18,0	1,2520	12,033
	18,0	1,2529	12,042
	18,0	1,2500	12,036
Mittel	19,9	1,2497	12,025

Jodide.

Methyljodid.

Dieses Jodid, welches von Phosphorsäureanhydrid nicht angegriffen wird, wurde von demselben abdestillirt. Der Gebrauch dieses Anhydrids ist bei der Reinigung vieler Jodide nützlich, jedoch giebt es nur wenige, welche damit ohne Zersetzung destillirt werden können. Dasselbe wirkt nicht nur trocknend, sondern entfernt auch etwa vorhandenen Alkohol. Methyljodid, wie oben gereinigt, siedete bei 42,3° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 2{,}28517, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 2{,}25288.$

Diese Werthe stellen die höchste, bis jetzt für diese Substanz gefundene Dichte dar.

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	8,0°	2,6359	9,016
	9,0	2,6369	9,026
	15,0	2,6084	9,008
	19,6	2,5947	9,005
	24,0	2,5844	9,037
	25,5	2,5607	8,973
	27,5	2,5600	8,996
	27,5	2,5639	9,010
Mittel	19,5	2,5556	9,009

Aethyljodid.

Mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet, siedete diese Substanz bei 72,3°—72,5° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{4^0}{4^0} = 1{,}96527,\quad d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}94332,\quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}92431.$$

Linnemann fand 1,9444 bei 14,5° $= d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}9434.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,8°	2,2625	10,078
	13,8	2,2674	10,099
	13,8	2,2638	10,084
	15,0	2,2563	10,062
	15,5	2,2547	10,105
	16,0	2,2635	10,104
	25,0	2,2295	10,040
	25,0	2,2312	10,049
	25,0	2,2320	10,052
Mittel	18,1	2,2512	10,075

Propyljodid.

Diese Substanz wurde mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und mehrmals fractionirt. Sie siedete bei 102° bis 103° corr. und die Bestimmung des spec. Gewichts ergab:

$$d\frac{10^0}{10^0} = 1{,}76732,\quad d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}75853.$$

Folgende sind die von anderen Beobachtern erhaltenen Zahlen, für dieselbe Temperatur umgerechnet:

Linnemann (Ann. Chem. Pharm. **160**, 240) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}74896,$

Brühl (das. **203**, 15) „ $= 1{,}75455,$

Brown (Journ. Chem. Soc. **1877**, S. 22) „ $= 1{,}7598.$

Folgende Zahlen wurden für die magnetische Rotation ermittelt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	10,5°	2,0740	11,089
	10,5	2,0704	11,069
	15,3	2,0537	11,059
	15,5	2,0654	11,099
	15,5	2,0594	11,067
	16,5	2,0628	11,090
	16,5	2,0662	11,114
	20,0	2,0490	11,056
	26,0	2,0404	11,079
	27,0	2,0435	11,108
	27,0	2,0336	11,054
Mittel	18,1	2,0562	11,080

Isopropyljodid.

Dieser Körper (von Kahlbaum bezogen) wurde sorgfältig fractionirt, um Spuren Allyljodids zu entfernen, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und nochmals fractionirt; er siedete bei 89°—89,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}71630$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}70049$.

In der Literatur finden sich darüber folgende Angaben:

Linnemann (Ann. Chem. Pharm. 161, 50) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}7109$,

Brühl (das. 203, 15) „ $= 1{,}7142$,

Brown (Proc. Roy. Soc. 26, 245) „ $= 1{,}71640$,

„ $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}70047$.

Magnetische Rotation des Isopropyljodids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	23,0°	2,0098	11,162
	26,0	2,0221	11,189
	26,5	2,0091	11,174
	27,0	2,0108	11,186
	27,5	2,0104	11,178
	28,0	2,0121	11,206
Mittel	26,3	2,0124	11,182

Isobutyljodid.

Das durch Sättigung des Isobutylalkohols mit Jodwasserstoff dargestellte Produkt wurde successiv mit Wasser und

verdünntem Alkali gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Das untersuchte Präparat siedete bei 120° bis 121° (corr.). Um es vollkommen farblos zu erhalten, wurde es unter vermindertem Drucke (250 Mm.) fractionirt und siedete unter diesen Bedingungen bei 83°—83,25°. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}61385, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}60066.$$

Andere Forscher fanden:

Linnemann[1]) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}6140$, Brühl[2]) $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}6150$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,0°	1,9086	12,187
	21,0	1,9141	12,183
	15,2	1,9265	12,204
	16,4	1,9275	12,224
Mittel	19,4	1,9192	12,199

Isoamyljodid.

Dieses Jodid, sorgfältigst fractionirt und getrocknet, siedete bei 148,25° corr. Bestimmungen seines specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}51000, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}49811.$$

Mendelejew fand 1,5087 bei 15,8° $= d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}5102$.

Das Jodid hatte eine bleibende Rotation von + 1,92 für die *D*-Linie bei Anwendung einer 200 Mm. langen Schicht.

Magnetische Rotation des Isoamyljodids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	28,0°	1,7884	13,155
	18,0	1,8133	13,240
	18,0	1,8139	13,245
	18,0	1,8151	13,254
	16,2	1,7976	13,107
Mittel	19,6	1,8057	13,200

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 240; **192**, 69.
[2]) Das. **203**, 21.

Secundäres Hexyljodid.

Diese, über Phosphorsäureanhydrid getrocknete und unter vermindertem Drucke mehrmals fractionirte Verbindung siedete bei 125,75°—126,5° (Quecksilberfaden im Dampf) bei 220 Mm. Druck.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}42694$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}41631$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	22,0°	1,7173	14,249
	22,0	1,7161	14,238
	25,0	1,7090	14,211
	25,0	1,7123	14,239
	25,5	1,7077	14,206
Mittel	23,9	1,7125	14,229

Octyljodid.

Dieses Jodid wurde durch Sättigung des Octylalkohols mit Jodwasserstoff dargestellt, das von der wässrigen Schicht getrennte Produkt mit Jodphosphor erhitzt und nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem Alkali über Chlorcalcium getrocknet, mit Phosphorsäureanhydrid behandelt und unter vermindertem Drucke (330 Mm.) fractionirt, wobei es bei 194° (Quecksilberfaden im Dampf) überdestillirte.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}34069$, $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}33163$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	19,2°	1,6242	16,200
	19,3	1,6253	16,213
	22,5	1,6194	16,187
	22,0	1,6194	16,187
Mittel	20,7	1,6221	16,197

Methylenjodid.

Dieses Jodid (von Kahlbaum bezogen) wurde mit Quecksilber geschüttelt, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet

und mehrmals, unter vermindertem Drucke (330 Mm.), fractionirt; es wurde so als ein blassgelb gefärbtes Oel von 151° bis 153° Siedepunkt (Quecksilberfaden im Dampf) erhalten.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 3{,}28528$, $d\frac{25^0}{25^0} = 3{,}26555$.

Magnetische Rotation des Methylenjodids:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	12,4°	4,1380	18,768
	13,0	4,1657	18,857
	13,4	4,1625	18,845
	17,0	4,1502	18,831
	17,0	4,1495	18,828
	17,0	4,1502	18,832
Mittel	15,0	4,1527	18,827

Alkohole.

Methylalkohol.

Zwei Präparate dieser Substanz wurden untersucht. Das erste wurde aus oxalsaurem Methyl, das andere aus Holzgeist dargestellt. Ueber schwefelsaurem Kupfer getrocknet, siedeten sie bei 65,8°—66° corr. Die specifischen Gewichte beider waren fast genau gleich.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79726$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78941$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,0°	0,7251	1,627
	23,5	0,7239	1,629
	24,5	0,7229	1,628
	16,3	0,7423	1,657
	16,3	0,7410	1,655
	16,5	0,7364	1,645
	16,5	0,7303	1,633
	17,0	0,7365	1,646
	17,0	0,7334	1,639
Mittel	18,7	0,7324	1,640

Aethylalkohol.

Mit schwefelsaurem Kupfer getrocknet, siedete dieser Alkohol bei 78,5°. Bestimmungen seines specifischen Gewichts ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79503, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78820.$$

Die Bestimmungen Regnault's, auf $d\frac{15^0}{15^0}$ umgerechnet, ergeben 0,79434.

Magnetische Rotation des Aethylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,0°	0,8553	2,764
	21,9	0,8578	2,774
	23,5	0,8614	2,784
	13,0	0,8653	2,777
	13,4	0,8621	2,767
	13,8	0,8692	2,791
	14,0	0,8685	2,790
	14,0	0,8700	2,795
Mittel	16,8	0,8637	2,780

Propylalkohol.

Dieser Alkohol, zuerst über Bariumoxyd getrocknet, dann über Natrium destillirt, siedete bei 97,5° — 98,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80898, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80271.$

Da diese Zahlen etwas höher liegen, als die anderer Beobachter, so wurde der Alkohol nochmals mit Natrium behandelt und destillirt. Dann siedete er bei 98° corr. und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80894, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80270.$$

Schliesslich wurde derselbe mehrere Wochen lang in Berührung mit schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen und wiederum destillirt; und ergab:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80883, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80247.$$

Linnemann hat beobachtet: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8066$ und Siedepunkt 97,4°. Die letzten von mir erhaltenen Werthe der Dichten wurden der Berechnung der folgenden für die magnetische Rotation erhaltenen Zahlen zu Grunde gelegt:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,0°	0,9124	3,777
	14,0	0,9147	3,773
	14,0	0,9139	3,764
	14,0	0,9129	3,759
	14,0	0,9129	3,759
	15,4	0,9152	3,772
	15,4	0,9167	3,779
	15,8	0,9149	3,772
	16,2	0,9119	3,761
Mittel	15,6	0,9139	3,768

Isopropylalkohol.

Dieser Alkohol (von Kahlbaum bezogen) wurde durch Behandeln mit Aetzbaryt und nachherige mehrmalige Destillation über kleine Mengen Natrium getrocknet; er siedete bei 82,5°—83,5° corr. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79165, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78497.$$

Um den Alkohol absolut trocken zu erhalten, wurde er mehrere Wochen über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen und nochmals destillirt. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}79136, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}78451.$$

Das von Brühl bestimmte spec. Gewicht, auf $d\frac{15^0}{15^0}$ berechnet, beträgt 0,7935. Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,0°	0,9387	3,987
	16,0	0,9583	4,039
	16,0	0,9561	4,030
	16,0	0,9559	4,029
	16,0	0,9564	4,031
	18,0	0,9506	4,014
	18,0	0,9502	4,012
	18,0	0,9502	4,012
Mittel	17,9	0,9520	4,019

Isobutylalkohol.

Käuflicher Isobutylalkohol wurde mit Natrium getrocknet, sorgfältig fractionirt und noch mehrere Wochen über schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen; er siedete bei 107,6°—108,3° corr. Spec. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}80692, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80085.$$

Magnetische Rotation des Isobutylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9622	4,909
	17,6	0,9680	4,945
	17,2	0,9656	4,931
	17,2	0,9682	4,944
	20,3	0,9673	4,951
Mittel	17,7	0,9663	4,936

Tertiärer Butylalkohol — Trimethylcarbinol.

Dieser (von Kahlbaum bezogene) Alkohol wurde langsam abgekühlt, bis der grösste Theil krystallinisch erstarrte; der noch flüssig gebliebene Antheil wurde dann abgesaugt, die Krystalle geschmolzen und nochmals derselben Procedur unterworfen. Dann wurde die krystallinische Masse wieder geschmolzen, mehrere Wochen über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer stehen gelassen und destillirt. So gereinigt, siedete der Alkohol bei 81,5°—82° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}78356, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}77605.$$

Brühls Beobachtungen ergeben: $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}7835$.

Magnetische Rotation des Trimethylcarbinols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	23,5°	0,9808	5,137
	23,5	0,9827	5,148
	23,5	0,9804	5,137
	27,0	0,9758	5,128
	26,0	0,9754	5,133
	26,0	0,9707	5,096
	25,0	0,9727	5,102
	22,0	0,9743	5,097
	22,0	0,9783	5,118
Mittel	24,3	0,9768	5,122

Isoamylalkohol (activer).

Dieser Alkohol, aus gewöhnlichem Fuselöl durch mehrmaliges Fractioniren gewonnen, wurde mit Natrium getrocknet und siedete bei 130,5° — 131,5° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}81499$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80947$.

Nach nochmaligem sorgfältigem Fractioniren ergab die mittlere Fraction folgende, mit den obigen nahe übereinstimmende Zahlen:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}81495, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80911.$$

Aus Brühl's Zahlen ergiebt sich $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8147$.

Die bleibende Rotation des obigen Produktes beträgt $-2{,}27$ ($t = 15^0$) für eine 200 Mm. lange Schicht. Die von Pedler beobachtete Rotation des reinsten activen Alkohols, welchen er erhalten konnte, betrug $-6{,}8^0$ für eine gleichlange Schicht. Der in Rede stehende Alkohol besteht daher aus circa 2 Theilen inaktiven und 1 Theile activen Alkohols.

Magnetische Rotation des Isoamylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	25,25°	0,9890	5,940
	19,0	0,9860	5,930
	19,0	0,9911	5,960
	19,0	0,9926	5,968
	23,0	0,9855	5,946
	16,0	0,9880	5,932
	17,5	0,9841	5,916
	17,5	0,9847	5,920
	21,5	0,9875	5,951
	21,5	0,9896	5,964
Mittel	19,9	0,9888	5,943

Isoamylalkohol (inactiver).

Hrn. Prof. Frankland verdanke ich das Präparat, welches von Pedler bei dessen Untersuchung über diesen Gegenstand[1]) dargestellt war. An demselben Tage und in dem gleichen Apparate wie der active Alkohol destillirt, siedete der inactive bei 131,5° corr.

[1]) Journ. Chem. Soc. 21, 74.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}81353$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80776$

(etwas niedrigere Zahlen als die der activen Verbindung). Das Produkt war beinahe, doch nicht absolut inactiv (Rotation $= -9'$ für eine 200 Mm. lange Schicht).

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	16,0°	0,9919	5,965
	16,5	0,9916	5,965
	17,0	0,9898	5,956
	21,0	0,9887	5,968
	22,5	0,9835	5,942
Mittel	18,6	0,9891	5,959

Diese fünf Bestimmungen wurden zugleich mit den letzten fünf der für den aktiven Alkohol angegebenen Messungen gemacht. Der Unterschied kann zufällig sein, doch ist er gross genug, um es wünschenswerth erscheinen zu lassen, den reinen aktiven Alkohol zu untersuchen.

Tertiärer Amylalkohol — Dimethyläthylcarbinol.

Diese Substanz (von Kahlbaum bezogen) wurde über wasserfreiem schwefelsaurem Kupfer getrocknet und fractionirt; sie siedete bei 101,5° — 102° corr. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}81438, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}80689.$$

Dieser Alkohol erstarrt bei —20° zu einer krystallinischen Masse, die bei —12° wieder schmilzt.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	17,0°	0,9929	5,971
	17,0	0,9892	5,950
	21,5	0,9930	5,997
	23,0	0,9921	6,000
	23,0	0,9931	6,008
	17,5	0,9931	5,976
	17,5	0,9961	5,993
	17,5	0,9970	6,000
Mittel	19,2	0,9933	5,987

Heptylalkohol.

Derselbe wurde nach dem von Cross[1]) angegebenen Verfahren aus Oenanthol dargestellt. Das letztere, in Essigsäure gelöst, wurde während 10 Tagen successiv mit kleinen Mengen Natriumamalgam behandelt. Aus dem zur Reinigung des Alkohols benutzten Aetzkali konnte Oenanthsäure reichlich gewonnen werden. Der Alkohol siedete bei 175° bis 177° corr.

Spec. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}83076$, $d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}82523$.

Der von Cross angegebene Siedepunkt ist 175°, das umgerechnete specif. Gewicht: $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}83055$.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	11,0°	1,0162	7,862
	11,0	1,0181	7,877
	11,2	1,0134	7,842
	11,4	1,0115	7,830
	11,8	1,0154	7,861
	12,0	1,0145	7,855
	15,0	1,0112	7,844
	15,0	1,0110	7,842
	15,0	1,0108	7,841
Mittel	12,6	1,0135	7,850

Octylalkohol.

Dieser Alkohol, aus dem Heracleum spondylium dargestellt, wurde mehrmals fractionirt und der zwischen 195° bis 195,5° corr. siedende Antheil zur Untersuchung genommen. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}83025, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}82517.$$

Da diese Dichte etwas niedriger ist, als die des aus reinem Oenanthol dargestellten Heptylalkohols, so wurde eine geringe Verunreinigung des Alkohols für möglich ge-

[1]) Journ. Chem. Soc. 32, 124 (1877).

halten. Um darüber sicher zu sein, wurde mittelst Essigsäureanhydrid sein Acetat dargestellt, und der daraus mit alkoholischem Kali erhaltene Alkohol destillirt; er siedete bei 195°—196° corr. Bestimmungen der Dichte ergaben:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}83007, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}82490.$$

Demnach ist das ursprüngliche Präparat ziemlich rein gewesen.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	21,5°	1,0227	8,935
	22,0	1,0199	8,913
	22,5	1,0154	8,877
	18,5	1,0165	8,864
	18,5	1,0159	8,859
	18,5	1,0146	8,848
	18,5	1,0165	8,864
Mittel	20,0	1,0174	8,880

Secundärer Octylalkohol.

Zwei Präparate dieses Körpers wurden untersucht. Das eine wurde mir von Prof. Schorlemmer überlassen, das andere von Kahlbaum bezogen. Von letzterem Präparate wurde der bei 179,5° corr. siedende Antheil zur Untersuchung verwendet. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}82364, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}81781.$$

Die von Brühl angegebene Zahl ergibt $d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}8236$.

Magnetische Rotation des secundären Octylalkohols:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	13,5°	1,0264	8,997
	13,5	1,0260	8,987
	13,5	1,0261	8,988
	13,5	1,0273	8,999
	14,0	1,0242	8,974
	10,3	1,0332	9,030
	10,3	1,0329	9,027
	10,3	1,0317	9,017
Mittel	12,4	1,0385	9,004

Aethyloxyd = Aethyläther.

Das angewandte Präparat wurde aus reinem Alkohol dargestellt und über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Es siedete constant bei 34,6° corr. Specif. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}72008, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}70991.$$

Magnetische Rotation des Aethyläthers:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	20,5°	0,8244	4,746
	20,5	0,8237	4,743
	20,5	0,8316	4,790
	22,5	0,8306	4,794
	22,5	0,8306	4,794
	18,3	0,8320	4,772
	18,3	0,8370	4,801
	18,3	0,8291	4,756
	18,3	0,8367	4,800
Mittel	20,0	0,8306	4,777

Isoamyloxyd = Isoamyläther.

Diese von Kahlbaum bezogene, mehrmals fractionirte Substanz siedete bei 172,5°—173° corr. und hatte folgendes spec. Gewicht:

$$d\frac{15^0}{15^0} = 0{,}78073, \quad d\frac{25^0}{25^0} = 0{,}77408.$$

Dieses Oxyd war vollkommen inactiv.

Die folgenden Zahlen wurden für die magnetische Rotation erhalten:

	t	Sp. Rotation.	Mol. Rotation.
	15,6°	0,9928	11,167
	15,6	0,9928	11,167
	15,5	0,9944	11,184
	15,5	0,9938	11,178
	16,0	0,9903	11,144
Mittel	15,6	0,9928	11,168

(Fortsetzung folgt.)

Einfluss der Temperatur auf den capillaren Randwinkel;

von

J. Traube.

Vor einigen Wochen erschien in Liebig's Annalen der Chemie ein Aufsatz von Hrn. P. Volkmann: Bemerkungen zu den Arbeiten des Hrn. R. Schiff etc.[1]), welcher leider in meiner vor Kurzem in diesem Journal veröffentlichten Ahhandlung[2]) nicht mehr hat berücksichtigt werden können und die nächste Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben hat.

Ich muss hier kurz die wesentlichsten Punkte der Arbeit Schiff's[3]) berühren, gegen welche Hr. Volkmann Einwand erhebt.

Hr. Schiff hat in einer zweischenkligen Capillarröhre die Capillaritätsconstanten von Wasser und einer sehr grossen Zahl organischer Flüssigkeiten sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei den Siedepunkten der Flüssigkeiten bestimmt. Diese Versuche sind mit der grössten Exactheit ausgeführt, namentlich auch — ich will dies hervorheben — ist die Reinigungsmethode des Hrn. Schiff derart, dass bei derselben nicht von einer mangelhaften Benetzung, wie dieselbe bei unreinen Röhren so oft auftritt, geredet werden kann.

Hr. Schiff hat nun auf Grund der Beobachtung, dass der Meniscus bei den von ihm untersuchten organischen Flüssigkeiten nicht, wie die Theorie es fordert, halbkugelförmig war, eine Correctionsformel für denselben aufgestellt, und in jedem Falle mit einem sehr feinen Kathetometer die Höhe des Meniscus bestimmt. Dabei ergab sich, dass bei allen organischen Flüssigkeiten die Meniscushöhe kleiner war als der Röhrenradius, und zwar, dass für dieselbe Flüssigkeit die Meniscushöhe beim Siedepunkte geringer war als bei Zimmertemperatur.

---

[1]) P. Volkmann, Ann. Chem. Pharm. **226**, 96.

[2]) J. Traube, dies. Journ. [2] **30**, 177.

[3]) R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **223**, 49.

Nur in einem Falle, beim Wasser, giebt Hr. Schiff die Meniscushöhe nicht an, und ich habe Grund, mit Hrn. Volkmann anzunehmen, dass in diesem einen Falle der Meniscus — zwar nicht vollkommen, aber nahezu — eine Halbkugel war.

Hr. Schiff bemerkt zu seinen Beobachtungen[1]):

„Wenn auch für alle benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel gleich 0 ist, so ist deshalb doch nicht die Höhe des Meniscus stets gleich dem Radius, und der Meniscus wird nur in äusserst seltenen Fällen eine Halbkugel sein. Es ergiebt sich dies aufs evidenteste aus der Ueberlegung, dass bei ansteigender Temperatur die Curvatur des Meniscus stetig abnimmt, um bei der kritischen Temperatur gleich 0 zu werden, ohne dass jedoch die Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen als diejenige der Umgebung aufhörten, die Glaswände vollständig zu benetzen.“

Hr. Schiff hat hier gewiss einige sehr interessante Versuche des französischen Forschers Wolf im Auge.

Dieser Physiker hat zunächst eine weite starke Glasröhre, in welcher eine einfache Capillare und etwas Aether eingeschlossen war, im Oelbade bis zur kritischen Temperatur erhitzt.[2]) Er fand, dass bei der kritischen Temperatur (190°—200°) die Steighöhe in der Capillare 0 und negativ wurde, und dementsprechend der Meniscus (in der breiten Röhre) eben und dann convex.

Später[3]) wurde dasselbe Experiment in etwas abgeänderter Form wiederholt, indem Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol und Naphta in einer engen geraden zugeschmolzenen Capillare bis zur kritischen Temperatur erhitzt wurden. Wolf beobachtete bei Steigerung der Temperatur eine allmähliche Abflachung des Meniscus, und schloss hieraus, dass der Meniscus nicht halbkugelförmig zu sein brauche.

Hr. Volkmann muss wohl diese Arbeit Wolf's nicht näher gekannt haben, sonst würde er gegenüber Schiff, in-

---

[1]) R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **223**, 58.
[2]) C. Wolf, Compt. rend. **42**, 968.
[3]) C. Wolf, Pogg. Ann. **102**, 571.

sofern derselbe von einer „stetigen Abnahme der Curvatur des Meniscus“ spricht, nicht den Einwand erhoben haben:

„Mit steigender Temperatur nimmt nicht allein die Capillaritätsconstante, sondern auch der Randwinkel ab; benetzende Flüssigkeiten werden —› von einer gewissen Temperatur an ‹— aufhören zu benetzen.“

Hr. Volkmann[1]) hält aus diesem Grunde Capillaritätsbeobachtungen beim Siedepnnkte der Flüssigkeiten für unzulässig. Er hebt hervor, dass bei benetzenden Flüssigkeiten der Meniscus in engen Capillarröhren in erster Annäherung eine Halbkugelfläche sei, und dass daher Hr. Schiff, wenn er stets zu geringe Meniscushöhen beobachtet, niemals völlige Benetzung erreicht habe, und deshalb stets endliche Randwinkel in Rechnung ziehen müsse.

Während demnach Hr. Volkmann die von Schiff beim Siedepunkte der Flüssigkeiten beobachteten flachen Meniscen auf die hohe Temperatur zurückführt, weiss derselbe die Thatsache, dass Hr. Schiff auch bei gewöhnlicher Temperatur (mit Ausnahme des Wassers) stets zu kleine Menisken beobachtet, nur zu erklären, indem er Hrn. Schiff auf die grosse Reibung aufmerksam macht, welche die Flüssigkeiten an der Wand erfahren, und bemerkt, „dass es experimentell ausserordentlich schwierig ist, die gleichen Umstände, welche die Capillaritätstheorie voraussetzt, und welche vor Allem in einer völligen Gleichheit der Oberfläche des festen Körpers bestehen, herzustellen.“

Die Bemerkung des Hrn. Schiff, dass er viele seiner Beobachtungen häufig „in längeren Zeitintervallen oft mit Präparaten verschiedener Herkunft“ stets mit gleichem Erfolge wiederholt, glaubt Hr. Volkmann zurückweisen zu können, indem er eben auf Grund jener experimentellen Schwierigkeiten, Reibung etc., es für möglich hält, „dass bei kleinen Randwinkeln eine Identität wiederholt beobachteter Steighöhen im Schiff'schen Sinne wohl möglich sei“. Er bezeichnet daher die von Schiff beobachteten Meniscushöhen bez. Randwinkel nur als „zufällige Werthe“ und glaubt,

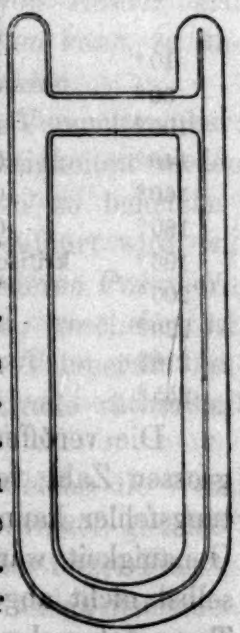
---

[1]) J. Volkmann, Ann. Chem. Pharm. **226**, 100.

dass Schiff, wenn derselbe in den Fällen, wo er grössere Randwinkel beobachtete, die Beobachtung an verschiedenen Tagen mit verschiedener Füllung wiederholt hätte, sehr abweichende Steighöhen gefunden haben würde.

Hätte Hr. Volkmann einige der Beobachtungen Schiff's mit organischen Flüssigkeiten wiederholt, so würde er gefunden haben, dass die Beobachtungen Schiff's in jedem dieser Punkte richtig waren.

Weder eine andere Methode der Reinigung, noch eine Anwendung derartig breiter Capillaren, wie sie Hr. Volkmann anwendet, um die Reibung zu vermeiden, wird an dem Umstande etwas ändern, dass bei sämmtlichen von Hrn. Schiff untersuchten Flüssigkeiten nicht nur beim Siedepunkte, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur die Meniscushöhen geringer sind als die Röhrenradien und daher — Hrn. Volkmann gemäss — die Randwinkel endlich.



Ich habe mit den verschiedensten organischen Flüssigkeiten in Röhren der verschiedensten Weite bei Zimmertemperatur die Meniscushöhen beobachtet und stets die Meniscushöhe kleiner als den Radius gefunden. Ich habe denselben Versuch in derselben Capillare zu den verschiedensten Zeiten wiederholt und fand stets gleiche Steighöhe und sehr angenähert gleiche Meniscushöhe. Von „zufälligen Werthen" kann daher hier wohl nicht die Rede sein.

Ferner habe ich, um den Einfluss der Temperatur auf die Meniscushöhe und den Randwinkel kennen zu lernen, die Versuche Wolf's in einer einwurfsfreieren, sowie auch quantitative Messungen zulassenden Form wiederholt.

In einem mit Thermometer versehenen und in einem grösseren Tubus befindlichen Paraffin- bez. Schwefelsäurebade wurden Röhren von oben gezeichneter Form, welche mit Aether, Methyl- und Aethylalkohol theilweise gefüllt waren, allmählich bis über die kritische Temperatur hinaus erhitzt.

Die Röhren waren aus stärkstem Glase angefertigt und bestanden aus einer zweischenkligen Capillare von in beiden Schenkeln verschiedener Weite. Die Röhren communicirten in Folge des am oberen Ende angebrachten Querstücks.

Beim Erhitzen dieser Röhren zeigte sich, dass die Curvatur des Meniscus in beiden Schenkeln in der That ganz allmählich abnahm, wie die folgenden mit einem Kathetometerfernrohr an den breiten Schenkeln abgelesenen Menisushöhen f für die Temperaturen t^0 auf das evidenteste erweisen werden.

	Aethyläther $R=1{,}895$ Mm.	Methylalkohol[1]) $R=1{,}785$ Mm.	Aethylalkohol $R=1{,}810$ Mm.	Wasser $R=1{,}720$ Mm.
t	f Mm.	f Mm.	f Mm.	f Mm.
10°	1,19	1,20	1,31	1,45
60°	1,14	1,20	1,18	
100°	1,02	1,02	1,06	
140°	0,82	0,86	0,95	
160°	0,63	0,75	0,90	
180°	0,50	0,67	0,85	
196°	kritische Temp.	—	—	
200°	—	0,49	0,63	
220°	—	—	0,40	
238°	—	0,30	kritische Temp.	
255°	—	kritische Temp.	—	

Die veröffentlichten Werthe sind Mittelwerthe aus einer grossen Zahl von Beobachtungen. Der Maximal-Beobachtungsfehler kann 0,10 Mm. nicht übersteigen. Eine grössere Genauigkeit war nicht zu erreichen, da am Kathetometer selbst nicht abgelesen werden konnte wegen der steten durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Verschiebungen des Meniscus. Es wurde daher am Bade zu beiden Seiten des Meniscus in unmittelbarer Nähe eine Millimeterscala angebracht, welche obige Genauigkeit im Ablesen zuliess. Der Meniscus im engen Schenkel ($r = 0{,}4$ Mm.) zeigte, wie schon erwähnt, dieselbe allmähliche Abflachung; doch mussten genauere Messungen unterbleiben, da die Schwankungen der

[1]) Der angewandte Methylalkohol enthielt geringe Mengen von Aceton; diesem Umstande dürfte es zuzuschreiben sein, dass seine kritische Temperatur höher lag als diejenige des Aethylalkohols.

Flüssigkeit hier zu stark waren. Bei den kritischen Temperaturen wird, wie Wolf schon beobachtete, der Meniscus vollständig eben und schliesslich stark convex. Die Steighöhe ist dem entsprechend im engen Schenkel gleich und tiefer wie im weiten.

Auch bei niedrigen Temperaturen, welche durch Mischungen von Aether und fester Kohlensäure hergestellt wurden, sind Versuche gemacht worden. Doch zeigten bei etwa -50^0 die Menisken von Aether, Methyl- und Aethylalkohol noch nahezu dieselben Höhen wie bei $+10^0$. Es bestand höchstens eine Differenz von 0,1 bis 0,2 Mm. Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen mussten leider unterbleiben, da diejenigen Mischungen von Aether und Kohlensäure, mit welchen man solche erzielen kann, zu undurchsichtig sind, um Beobachtungen zuzulassen.

Ich gehe zu den Folgerungen aus meinen Versuchen über:

Hr. Volkmann sagt: „Benetzende Flüssigkeiten werden von einer gewissen Temperatur an aufhören zu benetzen.“ Wenn allerdings das Wort „benetzen“ so definirt wird, wie es von Hrn. Volkmann und den meisten anderen Forschern, welche auf capillarem Gebiete thätig waren, geschehen ist, so muss eine allmähliche Einwirkung der Temperatur auf die Curvatur des Meniscus im höchsten Grade räthselhaft erscheinen.

Die Theorie sagt: Für Flüssigkeiten, welche die Wand vollkommen benetzen, ist der Winkel ϑ (Randwinkel) gleich 0^0. Denn bei einer solchen Flüssigkeit haftet die letzte Flüssigkeitsschicht fest an der Wand, das letzte Flüssigkeitselement ist somit der Wand parallel.“[1]) Auf diesem Standpunkte steht Hr. Volkmann, indem er sagt:

„Benetzende Flüssigkeiten werden dadurch definirt, dass für sie der Randwinkel 0^0, dass für sie also in engen Röhren der Meniscus eine Halbkugel ist.“

Will man bei dieser auf die Hypothese der Wandschicht gestützten Definition bleiben, so ist man gezwungen,

[1]) Siehe Poisson, Nouvelle Théorie de l'action capillaire 1831, S. 105; ferner Hagen, Pogg. Ann. 67, 26, u. Frankenheim, das. 37, 409.

um die allmähliche Einwirkung der Temperatur auf die Curvatur des Meniscus zu verstehen, sich auf den von Hrn. Schiff bezeichneten und von Hrn. Volkmann bestrittenen Standpunkt zu stellen: „wenn auch für alle benetzenden Flüssigkeiten der Randwinkel gleich 0° ist, so ist deshalb doch nicht der Meniscus stets gleich dem Radius, und der Meniscus wird nur in äusserst seltenen Fällen eine Halbkugel sein".

Dieser Satz ist aber sehr unwahrscheinlich.

Die Meniscusoberflächen der organischen Flüssigkeiten haben bei gewöhnlichen als auch höheren Temperaturen selbst in Röhren von 1,8 Mm. Radius die Form eines Kugelsegments. Von einer stärkeren Krümmung nach dem Rande zu ist nichts zu beobachten, vielmehr ist deutlich wahrzunehmen, dass die inneren Flüssigkeitsschichten einen scharfen, endlichen Winkel mit der Wand bezw. Wandschicht bilden.

Wir müssen uns daher für das Wort „Benetzung" nach einer Definition umsehen, welche den Thatsachen besser entspricht wie diejenige des Hrn. Volkmann. Ich stelle mich auf den Standpunkt, den Hr. Mousson andeutet, wenn er in seinem Lehrbuche der Physik Seite 289 bemerkt, dass die oben erwähnten Versuche Wolf's — „der anscheinend guten Benetzung ungeachtet auf die Entstehung eines veränderlichen Randwinkels hindeuten". Daher nenne ich eine Flüssigkeit dann benetzend, wenn ihre Adhäsion zu der Wandung grösser ist wie ihre Cohäsion, demnach der Meniscus concav, uud ich glaube auf Grund der Versuche Wolf's, Schiff's und der meinigen den Satz aussprechen zu dürfen:

Es giebt für jede Flüssigkeit nur eine einzige von der Natur der Flüssigkeit und der Wand abhängende Temperatur, bei welcher der Meniscus eine Halbkugel ist, oberhalb welcher der Randwinkel endlich ist und stetig wächst.

Dieser Satz ist schon von Wolf in seinen bereits citirten Arbeiten angedeutet worden. Hätte derselbe gewusst, dass der Meniscus für organische Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur flacher ist wie für Wasser, so würde

wohl schon Wolf diesen Satz klarer ausgesprochen haben. Indem dieser Forscher den Einfluss der Adhäsion auf die Capillaritätsconstanten vermuthet, erwähnt er eine Arbeit von Link[1]), welche unseren Gegenstand so nahe berührt, dass ein näheres Eingehen auf dieselbe erforderlich sein dürfte.

Link hat das Aufsteigen verschiedener Flüssigkeiten, namentlich von Wasser, Alkohol und Aether, zwischen parallelen Platten aus Kupfer, Zink und Glas beobachtet.[2])

Er findet bei gleichen Plattenabständen von 0,4 Pariser Linien folgende Steighöhenwerthe h:

	Glasplatten h	Kupferplatten h	Zinkplatten h
Wasser	12,5 Lin.	13 Lin.	13,0 Lin.
Alkohol, 0,835 spec. Gew.	8,0 „	10 „	9,5 „
Aether, 0,755 „ „	7,0 „	10 „	8,5 „

Link schliesst hieraus, dass für Wasser die Substanz der Wandung ohne Einfluss auf die Steighöhen ist, denn der etwas geringere Werth für Glasplatten liegt im Bereich der Fehlergrenzen. Dagegen sind für Alkohol und Aether die Differenzen der Steighöhen zu gross, als dass sie nach Link ausschliesslich auf Fehlerquellen zurückgeführt werden könnten.

Das Ergebniss dieser Versuche erschien mir a priori sehr wohl möglich und im besten Einklang stehend mit den im Vergleich zum Wasser flacheren Menisken von Alkohol und Aether.

Die Arbeit Link's macht jedoch einen nicht gerade exact wissenschaftlichen Eindruck. Insbesondere ist die Reinigungsmethode (mittelst starkem kaustischem Kali und conc. Schwefelsäure) derart, dass bei derselben unmöglich vollkommene Benetzung erzielt werden konnte, wie auch das Verhältniss der angegebenen Steighöhen von Wasser, Alkohol und Aether, welches durchaus falsch ist, beweist.

Es erschien mir daher angezeigt, die Versuche Link's zu wiederholen, zumal die in späterer Zeit mit Platten aus

---

[1]) F. Link, Pogg. Ann. 31, 593.

[2]) Die Versuche mit anderen Substanzen: Salzsäure, Salpetersäure, Kali etc. sind werthlos, da jene Substanzen die Wände angreifen und dadurch die Benetzung gefährden.

verschiedenem Material angestellten Versuche sich nur auf Wasser beziehen.

Bei den grossen experimentellen Schwierigkeiten, welche dem Arbeiten mit parallelen Platten eigen sind, dürfte es nicht überflüssig sein, wenn ich kurz das wesentlichste über die Vorbereitung der Platten erwähne.

Gut polirte, vollständig ebene Kupfer-, Messing wie auch Glasplatten wurden nach völliger Reinigung genau in der Weise durch Kupferdrähte und Schrauben möglichst locker verbunden, wie dies Dessains in Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 101. S. 601 angiebt. Die Platten waren 3—4 Mm. dick und hatten 8—9 Cm. Seitenlänge. Die Reinigung geschah sehr sorgfältig mittelst Wasser, Alkohol und reinem Aether. Dass hierdurch eine vollständige Benetzung erzielt wurde, bewies schon die nahezu oder völlig ebene und bei mehrfachen Versuchen constant bleibende Oberfläche der zwischen den Platten aufgestiegenen Flüssigkeitssäule. Jene erstere Beobachtung der ebenen Oberfläche diente auch als Kriterium der Parallelität der Platten. Der zwischen den Platten eingelegte gereinigte Kupferdraht zeigte unter dem Mikrometer als grössten und kleinsten Durchmesser $d = 0{,}7027$ und $d = 0{,}6923$, im Durchschnitt demnach 0,6975 Mm. Da durch wiederholtes Loslösen und Festschrauben der Platten sehr leicht eine Aenderung im Abstande eintreten konnte, so wurden die Platten zu den folgenden Versuchen stets verbunden gehalten, und in dem zwischen den Versuchen liegenden Zeitraume in verticaler Lage in Wasser, Alkohol und Aether aufbewahrt. Nach jeder einzelnen Beobachtung wurden die Plattenpaare in die betreffende Flüssigkeit wieder eingesenkt; auch fanden die einzelnen Beobachtungen theilweise in grossen Zeitintervallen statt. Abgelesen wurde mit einem Fadenkreuzfernrohr an einer Millimeterscala, welche hart am Spalte der Platten an einem auf Stellschrauben beweglichen Stative befestigt war, und am unteren Ende in eine Spitze endigte, die genau auf die Flüssigkeitsoberfläche eingestellt wurde.

In Folgendem veröffentliche ich die Ergebnisse meiner

Versuche. h bezeichnet die Steighöhe. Die Temperatur betrug 11°.

Wasser.

Kupferplatten, h	20,8; 20,8; 21,5; 21,5; 21,5; 21; 20,7; 21,1; 21,0.
Messingplatten, h	21,0; 20,8; 20,5; 20,8; 20,6; 20,9; 21,1; 21,0.
Glasplatten, h	20,0; 19,5; 19,5; 20,0; 20,0; 19,3; 19,7; 19,6; 19,2.

Aethylalkohol (spec. Gew. 0,7945 bei 20°).

Kupferplatten, h	8,5; 8,4; 8,3; 8,4.
Messingplatten, h	8,4; 8,5; 8,4; 8,5.
Glasplatten, h	7,8; 7,9; 7,7; 7,7; 7,8.

Aethyläther (wasserhaltig).

Kupferplatten, h	7,2; 7,3; 7,1; 7,4.
Messingplatten, h	7,4; 7,5; 7,5; 7,5; 7,4.
Glasplatten, h	7,0; 7,0; 7,1; 7,0; 7,1.

Wie man sieht, fand ich die Versuche Link's nicht bestätigt. Die geringen Abweichungen liegen im Bereich der Fehlergrenzen. Wenn die Werthe für Glasplatten etwas niedriger sind, als für Messing- und Kupferplatten, so lag dies sehr wahrscheinlich an dem nicht völlig gleichem Abstande der Plattenpaare, welcher mit Kupferdraht ausserordentlich schwer zu erzielen ist. Die Versuche mit Wasser wurden sowohl vor denjenigen mit Alkohol und Aether ausgeführt, als auch nach diesen Versuchen. Es ergab sich dabei, dass die Platten ihren Abstand nahezu vollkommen bewahrt hatten.

Darf aus diesen Versuchen geschlossen werden, dass die Adhäsion ohne Einfluss ist auf die Steighöhen?

Ein solcher Schluss ist mit Unrecht wiederholt gezogen worden, indem die Endlichkeit des Randwinkels und der Einfluss der Temperatur unbeachtet blieb.[1]) Man vergass die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass der Einfluss der Adhäsionsverschiedenheit im Verhältniss zu dem Einfluss der Temperatur, bez. der mit der Temperatur stark veränderlichen Cohäsion so gering sein könne, dass die durch die verschiedene Adhäsion bedingten Differenzen der Steighöhen noch innerhalb der Fehlergrenze der Untersuchungsmethode lagen. Mit anderen Worten, es war auf Grund der Er-

[1]) Hagen, Pogg. Ann. 67, 31, und Frankenheim, das. 37, 409.

gebnisse obiger Versuche vorauszusehen, dass zwischen Kupfer-, Messing- und Glasplatten der Randwinkel derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur gleich oder nahezu gleich gross war. Messungen der Meniscushöhen, welche mit einigen Flüssigkeiten zwischen den im Abstande = 3,175 mm verbundenen drei Plattenpaaren angestellt wurden, bestätigten meine obige Annahme. Der etwas weitere Abstand wurde gewählt, um bequemer beobachten zu können; derselbe wurde nicht durch Kupferdraht, sondern durch Glas hergestellt.

In Folgendem veröffentliche ich die von mir bei einer Temperatur von 12° gefundenen Meniscushöhen f in Millimetern und die aus denselben berechneten Durchschnittswerthe f_1.

	Wasser.	
	r = 1,588 Mm.	
Kupferplatten, f	1,4; 1,5; 1,4; 1,3.	f_1 = 1,40
Messingplatten, f	1,25; 1,2; 1,2; 1,25.	f_1 = 1,22
Glasplatten, f	1,3; 1,3; 1,3.	f_1 = 1,30
	Aethylalkohol.	
Kupferplatten, f	1,2; 1,2; 1,1; 1,15.	f_1 = 1,16
Messingplatten, f	1,2; 1,15; 1,15; 1,2.	f_1 = 1,17
Glasplatten, f	1,2; 1,1; 1,1; 1,15; 1,15.	f_1 = 1,14
	Aethyläther.	
Kupferplatten, f	1,1; 1,1; 1,2; 1,1; 1,1.	f_1 = 1,12
Messingplatten, f	1,2; 1,1; 1,1; 1,05; 1,05; 1,1.	f_1 = 1,10
Glasplatten, f	1,1; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0.	f_1 = 1,01
	Benzol.	
Kupferplatten, f	1,1; 1,1; 1,1; 1,1.	f_1 = 1,10
Messingplatten, f	1,1; 1,1; 1,1; 1,1.	f_1 = 1,10
Glasplatten, f	1,1; 1,05; 1,05; 1,0; 1,0.	f_1 = 1,04

Diese Versuche zeigen, dass man nicht berechtigt ist, aus der Beobachtung gleicher Steighöhen zwischen Platten aus verschiedenem Material auf die Unabhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Adhäsion zu schliessen; sie stehen im besten Einklange mit obigem — S. 520 — von mir ausgesprochenen Satze.

Jener auf empirischem Wege erlangte Satz ist sehr wohl vereinbar mit der Theorie; auch lässt er die Annahme einer Wandschicht ebenso wohl zu. Nur muss man, wie schon

Wilhelmy[1]) aus seinen Versuchen gefolgert hat, die letzte an der Wand haftende Flüssigkeit als Wand betrachten und den Winkel als Randwinkel, unter welchem sich die capillare Oberfläche der Wandschicht anschliesst. Dieser Winkel muss je nach der Verdichtung und Stärke der Wandschicht verschieden sein.

Welcher Art die Curve ist, die der Meniscus unterhalb jener Temperatur bildet, bei welcher derselbe eine Halbkugel ist, war experimentell nicht feststellbar; es ist daher immerhin fraglich, ob unterhalb jener Temperatur der Randwinkel gleich 0^0 ist. Dass jene namentlich von der Cohäsion der Flüssigkeit, aber auch ihrer Adhäsion zur festen Wand abhängige Temperatur bei engen Röhren von der Röhrenweite unbeeinflusst wird, ist sehr wahrscheinlich. Wenigstens fordert die Theorie die Constanz des Randwinkels. Die diesem Satze widersprechenden Beobachtungen Hrn. Schiff's dürften doch wohl auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden können, zumal die Messung der Meniscushöhen, wie schon Hr. Volkmann hervorhebt, in sehr engen Röhren ein zu ungünstiges Beobachtungsobject ist.

Schliesslich seien noch einige sich an obigen Satz anknüpfende Folgerungen hervorgehoben, welche sich auf die Anwendbarkeit der Methode der Steighöhen beziehen.

Zunächst ist einzusehen, dass eine irgend genauere Feststellung der Cohäsion durch Beobachtung der Steighöhen — bei gleicher Temperatur — vorläufig unmöglich ist. Namentlich sind die bisher für organische Flüssigkeiten, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur berechneten Cohäsionsgrössen von sehr fraglicher Zuverlässigkeit, da hier die Randwinkel meist sehr bedeutend zu sein scheinen. Die Meniscushöhen sind zu wenig genau messbar, als dass hierdurch auch nur angenähert an die Bestimmung der Randwinkel zu denken wäre, wie schon Poisson hervorhebt. Relativ genauer dürften die für Wasser und wässrige Lösungen von Salzen (und anderer festen, bez. zähflüssigen Stoffe) verschiedentlich berechneten Cohäsionswerthe α sein; jedenfalls sind hier die Randwinkel geringer als

[1]) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119.

für die meisten organischen Flüssigkeiten. Immerhin wäre es aber nicht unmöglich, dass auch hier die Randwinkel jene bedeutende Grösse erreichen, welche für dieselben Quincke[1]) berechnet hat aus dem Verhältnisse der nach der Methode der Luftblasen, sowie der Steighöhen berechneten Cohäsionswerthe α. In meiner letzten Arbeit, bei deren Abfassung ich den Einfluss der Temperatur auf den Randwinkel noch nicht berücksichtigt hatte, nahm ich mit Hrn. Volkmann an, dass jene Abweichungen in den auf verschiedenen Wegen bestimmten Werthen α sich aus Fehlerquellen der Methode der Luftblasen erklären könnten.

Eine Anwendung der Methode der Steighöhen zur Berechnung der relativen Cohäsionswerthe wird am ehesten möglich sein, wenn man, wie Schiff dies schon vorschlägt, bei Temperaturen vergleicht, welche sich in proportionalen Abständen von den kritischen Temperaturen befinden; es ist anzunehmen, dass bei solchen Temperaturen die Randwinkel nahezu gleich sind. Freilich ist nicht zu verkennen, dass ein derartiger Vergleich mit grössten experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, und es erscheint daher die Methode der Steighöhen von vorläufig recht untergeordnetem Werthe. Die auf Grund dieser Methode gefundenen Gesetzmässigkeiten werden allerdings mehr oder weniger bestehen bleiben, da die durch Vernachlässigung des Randwinkels entstandenen Fehler stets in demselben Sinne erfolgt sein müssen. Dies gilt namentlich auch für die von Schiff beim Siedepunkt der Flüssigkeiten gefundenen wichtigen Gesetzmässigkeiten.

Für eine Vernachlässigung der Adhäsion liegt aber nicht ein einziger Grund vor. Die bekannten Adhäsionsplattenversuche Gay-Lussac's[2]), wie auch analoge Versuche von

---

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 160, 560.

[2]) In Bezug auf die Versuche Gay-Lussac's (Laplace Mécanique céleste T. X, Suppl. II) gilt dasselbe, was ich weiter oben S. 524 über die Versuche mit verticalen Platten aus verschiedenem Material gesagt habe. Auch hier darf der von Poisson mit ω bezeichnete Winkel nicht vernachlässigt werden. Der Umstand, dass Gay-Lussac zum Heben von gleich grossen Metall- und Glasscheiben gleicher Gewichte bedurfte, erklärt sich leicht durch die Annahme, dass ω in all

Oerstedt[1]) besagen nichts; wohl aber dürften andererseits die Versuche Wilhelmy's, Guthrie's[2]) und namentlich auch die vielen Quincke'schen Versuche[3]), nähere Berücksichtigung verdienen.

Der auffallende Umstand, dass die durch die Capillaritätsbeobachtungen berechneten Cohäsionswerthe unzweifelhaft in keiner einfachen Beziehung stehen zu den nach dem Poisseuille-, bez. Coulomb'schen Verfahren berechneten Werthen der Zähigkeit, obwohl eine nahe Parallelität erwartet werden dürfte, ist vielleicht, wenigstens theilweise auf die Vernachlässigung des Einflusses der Adhäsion bei der Methode der Steighöhen zurückzuführen.

Bonn, Laboratorium des Hrn. Prof. Freytag.

Apparate für chemische Laboratorien;

von

D. Joh. Walter.

(Fortsetzung.)

Galvanische Elemente.

Für die gewöhnlichen Verwendungen hat man in der Form der Tauchbatterien ein so bequemes Hülfsmittel, dass es fast als überflüssig erscheint, eine andere Batterieanordnung zu skizziren; trotzdem glaube ich dadurch manchem Leser einen Dienst zu erweisen, denn, einmal bildet die Anschaffung einer grösseren Tauchbatterie eine erhebliche Ausgabe, während in allen älteren Laboratorien gewöhnlich eine grössere Anzahl von Bunsenelementen vorhanden ist, und zweitens kann man mit einer Tauchbatterie nicht einige Stunden gleichmässig fortarbeiten. Die Unbequemlichkeit

---

diesen Fällen nicht gleich π, wohl aber nahezu gleich gross war. Siehe hierüber Poisson, Nouv. théor. de l'action capill. S. 226 u. f.

[1]) Oerstedt, Pogg. Ann. **53**, 614.

[2]) Guthrie, Proceed. Roy. Soc. Lond. **13**.

[3]) Siehe hierüber die zusammenfassende Darstellung in Wüllner's Lehrb. der Physik 7. Aufl., S. 338 u. f., insbesondere auch Quincke, Wiedem. Ann. **2**, 145.

einer Bunsenbatterie besteht nur in der lästigen Operation des Füllens und besonders des Entleerens. Um nun diese Manipulationen auf eine ebenso einfache als saubere Art ausführen zu können, habe ich für meine Batterie die auf Tafel III Figur 1 abgebildete Einrichtung getroffen. Die Kohlenprismen wurden mit den oberen Enden etwa 2 Cm. tief in sehr heisses Paraffin getaucht, erkalten gelassen und platt gefeilt; besser ist es noch, dieselben eben etwa 15—20 Mm. breit galvanisch zu verkupfern, dann 25 Mm. tief in heisses Paraffin zu tauchen, abtropfen und erkalten zu lassen, das überschüssige Paraffin abzukratzen und nun das Knpfer, welches auf der porösen Kohle ausserordentlich fest haftet, glatt zu feilen und eben zu schleifen. Die Zinkcylinder werden möglichst gut amalgamirt und die Batterie in der gewöhnlichen Weise zusammengesetzt. Die Säuren befinden sich in den Standflaschen, welche auf einem über der Batterie angebrachten Brette stehen. Statt der Salpetersäure verwendete ich früher die von Bunsen, später die von Trouvé[1]) angegebene concentrirtere Chromsäurelösung.

Da ich auch mit dieser letzteren keine, der Salpetersäure ähnliche constante Wirkung erzielen konnte, so stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um einen vollständigeren Ersatz der Salpetersäure in den Bunsen'schen Elementen zu finden, da das Arbeiten mit dieser recht unangenehm ist. Durch weitere Concentration der Chromsäurelösung ist es mir möglich gewesen, dieses Ziel zu erreichen. Bei Verwendung von doppelt-chromsaurem Kali ist man mit den Trouvé'schen Mengenverhältnissen schon an der Grenze der Löslichkeit angelangt; man muss also, um noch weiter gehen zu können, zu Chromsäure oder einem anderen chromsauren Salze greifen. Erstere ist zu theuer, hingegen eignet sich das doppelt-chromsaure Natron, welches jetzt in schönen Krystallen in den Handel gebracht wird, sehr gut. Da dieses Salz als Ersatz des bis daher verwendeten doppel-chrom-

[1]) Compt. rend. 96, 787. Obgleich Trouvé angiebt, dieselbe scheide keine Krystalle aus, so kann man doch eine solche Ausscheidung bei Temperaturen unter 10° beobachten. Es scheint dies durch die Chromsäure gelb gefärbtes, schwefelsaures Kali zu sein.

sauren Kali für die Zwecke der Färberei etc. Verwendung findet, so wird bei demselben der Chromsäuregehalt gleich dem Kalisalze garantirt und gestellt, damit sich dasselbe schneller einbürgern soll. Nun aber ist das Moleculargewicht des wasserfreien Natronsalzes = 263, jenes des Kalisalzes = 295; letzteres enthält zudem noch etwa 5 % Verunreinigungen. Um nun den Chromsäuregehalt des Natronsalzes auf den des gewöhnlichen Kalisalzes herunter zu drücken, verfahren einige Fabrikanten in der Weise, dass sie der Lösung schwefelsaures Natron oder auch Kochsalz in bestimmter Menge zusetzen und zur Trockne verdampfen; andere Fabrikanten hingegen stellen die wasserhaltigen Krystalle $Na_2Cr_2O_7 + 2$ aq her, welche mit ihrem Moleculargewicht von 299 dem Kalisalze entsprechen. Ich hebe diese Verhältnisse darum hervor, da sich nur diese Krystalle gut für den verlangten Zweck eignen; das mit Kochsalz abgeschwächte Produkt entwickelt sowohl beim Ansetzen, als auch während des Gebrauches Chlor, sodass man gegen die Salpetersäure keinen Vortheil hätte, denn ein Geruch ist so lästig wie der andere. Zudem scheiden die Lösungen, welche mit diesem, unnöthige Natronsalze enthaltenden Bichromat bereitet sind, leichter Krystalle aus.

In der Schwefelsäuremenge bin ich gegen Trouvé heruntergegangen, da ich meine Lösung nur für die Verwendung am Kohlepol in Diphragmaelementen, nicht wie jener für Zink und Kohle in der gleichen Flüssigkeit bestimmte, dabei also die Bildung von Zinksulfat nicht in Betracht kommt.

Ich gebe hier einen Auszug der angestellten Versuche:

	Mit Kaliumbichromat		Mit Natriumbichromat	
	Bunsen	Trouvé	A.	B.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Bichromat	153	150	150	150
Schwefelsäure	302	450	250	250
Wasser	1840	1000	250	350
geben Lösung in Grm.	2290	1600	650	750
geben Lösung in Ccm.	2000	1260	425	525

Der Vergleich wurde durch Messung der Menge des in 5 Minuten gebildeten Knallgases geführt, wozu immer

dieselben zwei kleinen hintereinander geschalteten Bunsenelemente gebraucht wurden. Der Zinkcylinder war stets gut amalgamirt und stand in Wasser mit 10 % Schwefelsäure. Das Aufhören der Wirkung hatte nicht seinen Grund in dem Verbrauch dieser Säure, denn wenn auch dieselbe durch frische ersetzt wurde, trat nur eine geringe, bald vorübergehende Verstärkung des Gesammteffektes ein. In das Diaphragma, zum Kohlepol, wurden je 75 Ccm. der zu untersuchenden Depolarisationsflüssigkeit gegeben. Vor jedem Versuche wurde Kohle und Diaphragma stets gut gewaschen und getrocknet. Das für diese Messungen verwendete Voltameter werde ich weiter unten beschreiben. Die Zahlen sind erhalten, ohne dass der Strom vor der Messung unterbrochen oder umgeschaltet wurde[1]); bei den in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Doppelzahlen giebt die obere, grössere, stets die Zeit an, welche von dem Ansetzen der Elemente an verlaufen war, die untere kleinere hingegen bezeichnet die Zeit, während welcher der Strom ununterbrochen durch das Voltameter ging, ehe die Messung vorgenommen wurde. Die Bunsen'sche Chromlösung hatte ich nicht mit verglichen, da schon die Trouvé'sche stärkere Lösung ein schlechtes Resultat gegeben hatte. Die Salpetersäure war gewöhnliche Handelssäure von 35° B.

Salpetersäure.		Lösung A.	
5 Min. nach d. Ansetzen	24,4	5 Minuten	26,4
15 „ „ „ „	20,7	15 „	19,0
1 Stde. 33 Min.	21,5	3 Stdn. 18 Min.	19,3
1 „ 13 „		2 „ 37 „	
7 „ 10 „	18,7	6 „ 26 „	18,6
5 „ 10 „		3 „ — „	
19 „ — „	13,3	16 „ 11 „	16,6
10 „ 40 „		9 „ 40 „	
26 „ 30 „	11,7	22 „ 15 „	13,0
7 „ — „		5 „ 45 „	
32 „ 50 „	9,1	29 „ 25 „	11,4
6 „ 10 „		7 „ — „	

[1]) Wenn man das Voltameter unmittelbar vor der Messung einschaltet, werden höhere Zahlen erhalten, da hierbei der Strom noch nicht durch die Polarisation zwischen den Platinelektroden geschwächt

Lösung B.		Trouvé.	
5 Min. nach d. Ansetzen	29,1	5 Minuten	26,1
15 „ „ „ „	28,5	40 „ 30 „	27,6
2 Stdn. 10 Min. 1 „ 40 „	19,6	3 Stdn. 36 Min. 2 „ 20 „	20,4
17 „ 20 „ 14 „ — „	10,8	15 „ 46 „ 12 „ — „	1,8
30 „ 35 „ 6 „ 20 „	8,6		

Es war mir nicht möglich, die Messungen immer nach gleichen Zeitintervallen vorzunehmen, doch scheinen mir die Ergebnisse hinreichend genau um das, was sie sollen, zu beweisen, nämlich die gleiche Brauchbarkeit der von mir verwendeten Chromatlösungen wie die sonst übliche Salpetersäure, gegen welche sie aber die Geruchlosigkeit voraus haben. Sowohl die Lösung *A* wie auch *B* setzen, nachdem sie fast ganz reducirt sind, Krystalle ab, doch dürfte dieser Uebelstand wohl kaum störend bei der Verwendung auftreten, indem man die Lösungen doch nicht ganz ausnutzen kann. Da die depolarisirende Wirkung und dadurch der ganze Effekt der Elemente bei fortschreitender Reduktion sehr abnimmt, so wird man sich wohl begnügen nur soweit, wie bei den obigen Versuchen, dieselbe Lösung zu verwenden, bis der Strom, nach Knallgas gemessen, auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Wirkung heruntergegangen ist, wobei noch keine Krystallbildung auftritt.

Die Schwefelsäure, welche am Zinkpol Verwendung findet, wird gleich in der Flasche *A* verdünnt, zu welchem Zwecke diese durch einen aufgeklebten, lackirten Papierstreifen *c-c* und Ausmessen eine einfache Litertheilung erhalten hat. Um die zu starke Erhitzung, welche die Flasche zersprengen könnte, zu vermeiden, setzt man erst bloss die Hälfte Säure zu und erst am nächsten Tage den Rest; das Mischen bewirkt man durch Luftdurchsaugen oder -durchblasen. Die Schwefelsäurestandflasche hat zweckmässig unten

---

ist. Diese Schwächung ist eine, für alle in derselben Weise ausgeführten Versuche gleichbleibende Grösse.

eine Tubulatur, in welche ein Glashahn eingeschliffen ist, oder in welche man mittelst Kautschukschlauch und Draht einen Thonhahn befestigt. Absolut nothwendig ist diese Tubulatur nicht, man kann auch mittelst Hebereinrichtung, wie bei Flasche *B*, die Säure abziehen. Zum Füllen der Elemente mit Schwefelsäure befestigt man an dem Thonhahne *R* einen Kautschukschlauch (man kann diesen auch für immer daran lassen) öffnet *R* und regulirt mittelst jeweiligem Oeffnen der Klemmschraube *m* (oder durch Zusammendrücken des Endes mit den Fingern) den Ausfluss in die einzelnen Elemente. Zum Einfüllen der Chromlösung verwendet man die Hebervorrichtung *n* der Flasche *B*, indem man diese durch Einblasen von Luft (mit dem Munde) in B_1 füllt.

Zum Entleeren der Elemente benutzt man eine Wasserluftpumpe irgendwelcher Construktion, und saugt mit dieser die Flüssigkeiten in die Standflaschen zurück, indem man an dem unteren Ende des Kautschukschlauches eine Glasröhre einsteckt, und diese jeweilig auf den Boden der Batteriegläser (wie *b* zeigt), resp. der Diaphragmas (*d*) taucht. Auf diese Weise bewirkt man das Entleeren mit einem minimalen Zeitaufwand und umgeht das sonst unvermeidliche Verspritzen und Beschmutzen. Eine Batterie von 16 Elementen kann man so bequem in 10 Minuten entleeren. Man lässt die Elemente zusammengeschraubt stehen, die zurückbleibenden kleinen Säurereste schaden dem Zink nicht viel. Nach längerem Nichtgebrauch brausen die Zinkcylinder immer stark, da die Amalgamirung nicht von Dauer ist, man setzt in diesem Falle den einzelnen Gläsern etwas Quecksilberlösung nach, welche zwar einen Niederschlag, aber trotzdem auch die Amalgamirung bewirkt. Die in der Figur skizzirten Kautschukschläuche hat man nicht alle nöthig, es genügt ein Luftschlauch und ein genügend langer Säureschlauch, letzterer von Schwarzkautschuk; diese Schläuche lassen sich leicht ohne Zeitverlust über die verschiedenen Glasröhren schieben, wenn diese gleiche Dimension haben. Man kann auch für beide Flaschen die Hebereinrichtung zum Füllen und Entleeren benutzen, sodass man mit Flaschen mit gewöhlichem Hals und ohne Tubulaturen auskommt; nur

muss man in diesem Falle das Aufsaugen so reguliren, dass nicht die zuletzt mitgerissenen Luftblasen ein stürmisches Aufwallen, Spritzen und Mitreissen der Säure in die etwa metallene Wasserluftpumpe bewirken.

Für Quantitätsstrom benöthigt man grossplattige Elemente oder die Nebeneinanderschaltung von kleineren; ich wählte hierfür das erstere Mittel, indem ich die gewöhnlichen Tauchelemente in etwas vergrösserter Form ausführte, wobei ich Bedacht darauf nahm, die Zinkplatten so wie sie im Handel vorkommen, also von etwa 51 Ctm. Höhe, 20 Ctm. Breite und 18 Mm. Dicke in einem Gewichte von 10—13 Kilo zu benutzen, sodass man kein Umschmelzen nöthig hat. Da es wohl schwer gewesen wäre, Kohlenplatten von ebensolchen Dimensionen, jedenfalls aber nur zu einem unverhältnismässig hohen Preise zu erhalten, so habe ich mir dieselben aus einzelnen Kohlenstäben, wie dieselben zur elektrischen Beleuchtung benutzt werden (aber keine der jetzt verbreiteten Dochtkohlen) zusammengesetzt. Diese Stäbe wurden zu diesem Zwecke gleichlang abgesägt auf etwa 60 Ctm. Länge und mit einer hierfür gemachten Schraubzwinge, unter Zwischenlage von etwa 5 Mm. dicken Holzstäbchen, welche aber nicht ganz bis an das eine Ende reichen, so zusammengeschraubt, dass dieselben eine Fläche bilden. Man legt nun in eine flachbodige Steingutschale einen etwa 16 bis 24 Ctm. langen, 2 Ctm. breiten und 3 Mm. dicken Kupferstreifen, auf diesen stellt und befestigt man mit Stativ die Kohlenstabplatte senkrecht so, dass die von der Holzzwischenlage freien Köpfe auf die blankgeputzte Seite des Kupferstreifens kommen. Statt des Zusammenschraubens kann man die Kohlenstäbe auch in der Weise auf den Kupferstreifen aufstellen, dass man über und parallel zu diesen zwei mit entsprechenden Durchlochungen versehene Metallstreifen befestigt, und durch diese Bohrungen die Stäbe schiebt, sodass diese wie die Reagenscylinder in ihren Gestell stehen und als Boden den Kupferstreifen haben. Ist das Ganze in der einen oder anderen Weise hergerichtet, so giesst man angesäuerte Kupfervitriollösung in die Porzellanschale bis

zu etwa 2 Ctm. Höhe, legt rechts und links vom Kupfer der Kohlenstäbe je einen anderen dickeren Kupferstreifen, welche den ersteren nicht berühren, verbindet diese als Anoden und die Kohlen als Kathoden mit einer kleinen Batterie und elektrolysirt, bis man einen genügend dicken und festen Kupferniederschlag erzielt hat, welcher die Kohlenstäbe sehr fest mit dem Kupferstreifen verbindet. Letzteren nimmt man entweder von vornherein so lang, dass er über den Steinzeugtrog reicht oder man befestigt ihn mittelst einiger Schrauben an eine Holzlatte.

Die Befestigung der Zinkplatte muss in möglichst solider Weise geschehen, da ein Losfallen derselben bei ihrem bedeutenden Gewicht eine Zertrümmerung des Säuregefässes zur Folge hätte, wobei die herumlaufende stark saure Flüssigkeit viele Unannehmlichkeiten bereitet. Man erreicht dies am besten dadurch, dass man einen Kupferblechstreifen von etwa 40 Ctm. Länge und 6 Ctm. Breite in der Form von ∩ über eine auf's Hohe gestellte Holzlatte von etwa 6 Ctm. Höhe, 2,5 Ctm. Breite biegt, und in dieser Spange die Zinkplatte mittelst zwei starker Kupfernieten fixirt; Nieten sowohl als Kupferstreifen werden durch Lacküberzug geschützt. Man kann in dieser Weise zwei Kohleplatten für eine Zinkplatte verwenden, je eine zu beiden Seiten derselben oder auch eine grössere Anzahl Zink- und Kohleplatten abwechslungsweise in einen Trog hängen. Als Gefäss nimmt man am Besten prismatische Thontröge, welche für ein Doppelelement, aus einer Zink- und zwei Kohleplatten bestehend, etwa folgende Dimensionen haben: 74 Ctm. hoch und 28 auf 18 Ctm. breit im Lichten. Mit Guttapercha überzogene Holzkästen zu verwenden, wie Trouvé vorschlägt, kann ich nicht empfehlen, da Guttapercha für sich schon die Chromatlösung reduzirt, wie man sich leicht durch einen Versuch in der Eprouvette überzeugen kann; in zwei bis drei Tagen ist die Lösung grün. Kautschuk thut das Gleiche. Statt die Zinkplatte aufrecht zu stellen, kann man das Element (für den Fall, dass man in der Lage ist, sich hierfür passende Thongefässe zu verschaffen) auch so herrichten, dass man denselben geringere Tiefe, aber grössere Länge

giebt und die Höhe der Zinkplatte zur Länge und die Breite zur Höhe macht. Der Kohlepol wird natürlich auch dementsprechend geformt, indem man ihn gleichfalls, wie vorher, aus mehren Theilen zusammensetzt. Bei Nichtgebrauch wird die Zinkplatte herausgehoben und an einem einfachen Lattengerüst über dem Elemente aufgehängt.

Ich habe auch bei dieser Elementanordnung ohne Diaphragma versucht, die Trouvé'sche Lösung durch eine stärkere, mit Natriumbichromat hergestellte Depolarisationsflüssigkeit zu ersetzen, doch waren meine Versuche in dieser Richtung ohne Erfolg, da mehr Chromat auch mehr ursprünglichen Schwefelsäureüberschuss erfordert, welcher die amalgamirten Zinkplatten stark und stürmisch angreift. Ersetzt man das Zink durch Eisen, so ist dieser lokale Angriff sehr gering, weit geringer als beim Zink, aber auch die Wirkung fast gleich Null, da das Eisen in dieser Lösung passiv wird; bläst man Luft zwischen den Eisen- und Kohleplatten durch die Flüssigkeit, so wird die Passivität etwas aufgehoben, allein die erhaltene Stromstärke ist noch bei weitem nicht mit dem in gewöhnlicher Weise zusammengesetzten Elemente vergleichbar.

Auch bei der Herstellung der von Bunsen oder Trouvé angegebenen Chromatlösungen ist es ebenso wie bei den gewöhnlichen Laboratoriumsoperationen bequemer, das Kaliumbichromat durch das Natriumsalz zu ersetzen. Wenn man Oxydationen mit doppeltchromsaurem Kali, z. B. die des Phenanthrens nach der Vorschrift von Anschütz und Schultz (Ann. Bd. 196. S. 38) ausführt, so setzt sich das Kaliumbichromat leicht an den Boden der Schalen fest, und dieselben springen beim Erhitzen. Das Natriumsalz löst sich hingegen viel leichter, auch in Eisessig, und man kann es daher sowohl als Ersatz des Kaliumbichromats in wässeriger, als auch in vielen Fällen statt der theuren Chromsäure in Eisessiglösung benutzen. Wegen seiner leichten Löslichkeit muss man aber häufig die für verschiedene Substanzen angegebenen und erprobten Oxydationsverfahren etwas modificiren, da bei der Ausarbeitung jener Vorschriften die

langsamere Lösung und auch Wirkung des Kaliumbichromats (wenn dieses nicht vollständig gelöst zur Verwendung gelangte) in Betracht kam, und hier bei der schnelleren Lösung die Reaktion zu heftig werden kann. Je nach der Natur der Substanzen löst man entweder das Natriumbichromat erst in der verdünnten Schwefelsäure und trägt langsam in die je nach dem, entweder kalte oder warme Flüssigkeit das zu oxydirende Produkt ein, oder man lässt die concentrirte Chromatlösung zutropfen; in manchen Fällen kann man auch die Substanz in concentrirter Schwefelsäure lösen und diese Lösung der Oxydationsflüssigkeit zutropfen lassen. Arbeitet man mit Eisessig, so verfährt man wie bei der Verwendung von Chromsäure, indem man das Chromat entweder fest oder in Eisessig gelöst der Eisessiglösung der Substanz zugiebt; manchmal empfiehlt es sich, auch noch etwas concentrirte Schwefelsäure zuzutropfen.

Das für diese Oxydationen verwendete Natriumbichromat muss frei von Chlorverbindungen sein, wie ich weiter oben auseinandergesetzt habe; die Bildung von Chlor würde hier eine Verunreinigung der Oxydationsprodukte bewirken.

Voltameter.

Von den verschiedenen Methoden, welche der Physiker zur Bestimmung der Stromstärke verwendet, ist wohl jene, welche auf der Messung der in bestimmter Zeit gebildeten Knallgasmenge beruht, dem Chemiker am geläufigsten. Obgleich nun der hierfür benutzte Apparat, das Voltameter, zu jenen Instrumenten zählt, welche man gewöhnlich als „physikalisch“ bezeichnet, so halte ich doch die Beschreibung eines solchen an dieser Stelle für erlaubt, besonders da seit der Ausbildung der elektrolytischen Metallbestimmungsmethoden durch Classen die Messung der Stromstärke zum häufigen Erforderniss wird, wovon der Erfolg[1]) und Misserfolg[2]) dieser Analysirungsmethode abhängt. Fig. 2 giebt die Skizze des von mir verwendeten Apparates, bei dessen Zusammenstellung mir Lunge's bekannter Nitrometer als Vorbild diente. Die Röhre *A* ist ungefähr 16 Mm. weit, 50 Ctm. lang und hat oben einen Glashahn und darüber einen kleinen Trichter angeschmolzen. Die untere Oeffnung der Röhre ist mittelst eines Korkstopfens geschlossen, durch

[1]) Classen, Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2352.
[2]) Wieland, Ber. Berl. chem. Ges. 17, 1611.

dessen beide Bohrungen enge Glasröhren gehen, in welchen die Zuleitungsdrähte befestigt sind; letztere sind unten aus Kupfer, oben ist an diese je ein 1 Mm. dicker Platindraht von 30 Mm. Länge angelöthet und an diesen die dünnen Platinplättchen (20 Mm. Länge auf 10 Mm. Breite) angenietet.

Die Drähte sind einerseits mit Siegellack in die Glasröhrchen, diese durch dasselbe Hilfsmittel in den Korkstopfen und jener in die Glasröhre eingedichtet und schliesslich der ganze untere Theil mit mehreren Lagen Schellaklösung überzogen. Seitlich ist unten an die Röhre *A* ein Röhrchen *m* angeschmolzen, an dem der Kautschukschlauch (schwarzer) befestigt wird, welcher die Communication mit der Röhre *B* herstellt.

Diese Röhre dient zur Aufnahme des in *A* verdrängten Wassers und zum Einstellen auf gleiches Niveau beim Ablesen; hierzu muss dieselbe leicht aus der Klammer genommen und mit dieser höher oder tiefer gestellt werden können. Dies erreicht man am besten durch eine Klammer von der Form *D*, wie dieselben von Desaga für Bürettenstative geliefert werden; auch *A* kann durch eine ebensolche Klammer gehalten werden. Die Theilung der Röhre *A* hatte ich in der Weise angebracht, dass ich einen 10 Mm. breiten Papierstreifen mit Millimetertheilung versah, diesen mit den Zahlen gegen das Glas auf die Röhre klebte und durch einen Lacküberzug schützte. Die Scala begann erst dort, wo die Röhre gerade ist; durch nachheriges Ausmessen bestimmte ich den Werth der Theilung in Cubikcentimetern. Durch dieses Anbringen der Theilung auf der hinteren Seite erreicht man ein viel deutlicheres Ablesen, die Theilung erscheint durch die Flüssigkeit hindurch gerade und in die Breite gezogen.[1])

Um mit diesem Voltameter zu arbeiten, werden die Röhren etwas über die Hälfte mit Wasser, dem $^1/_{10}$ Gewicht Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllt, dann *B* etwas gehoben, sodass *A* fast ganz gefüllt ist, der Hahn geschlossen, bei gleichem Niveau der Flüssigkeitsstand in *A* abgelesen, notirt, und der Strom eine bestimmte Zeit durch den Apparat gehen gelassen; nach Unterbrechung desselben schnellt man mit dem Fingernagel 2 bis 3 mal schwach gegen den unteren Theil von *A*, um das Loslösen und Aufsteigen der

---

[1]) Vielleicht liesse sich auch auf gewöhnlichen Büretten etc. die Eintheilung mit Vortheil auf der hinteren Seite anbringen, indem man die Zahlen verkehrt (im Spiegelbild) einätzt oder eingravirt und dann einschwärzt, oder aber man schmilzt auf die Glasröhre erst einen entsprechenden Emailstreifen und ätzt oder gravirt in diesen.

Gasblasen zu erleichtern. Nach 1 bis 3 Minuten, je nach der Stärke des Stromes (starker Strom giebt grössere Blasen, welche schneller aufsteigen als ein schwacher, der blos eine milchige Trübung hervorruft), stellt man die Flüssigkeitshöhen gleich und liest ab.

Dieses Voltameter gestattet auch, den Strom eine längere Zeit durch denselben gehen zu lassen, indem man den Glashahn offen lässt, um erst nach mehreren Stunden eine Messung vorzunehmen ohne vorher den Strom zu unterbrechen. In dieser Weise bin ich bei dem Vergleich verschiedener Elementfüllungen verfahren, welche ich in der vorhergehenden Zusammenstellung besprochen habe. Da hierbei das Wasser durch Zersetzung und mehr noch durch Verdunstung in dem Gasstrome abnimmt, so kann man nicht von einem vorher beobachteten und notirten Flüssigkeitsstande ausgehen, sondern man macht sich in irgend einer Weise eine Marke *r* auf dem Nebenrohr *B*. Will man nun eine Beobachtung vornehmen, so stellt man die Flüssigkeit durch Höher- oder Tieferschieben von *B* auf die Marke ein, ohne sich um *A* zu kümmern, dessen Oberfläche durch die Gasentwicklung nicht deutlich sichtbar ist. Man schliesst dann den Glashahn, öffnet nach bestimmter Zeit den Strom, macht die Ablesung wie gewöhnlich und bestimmt nachträglich den jedesmaligen Werth der Marke *r*. Vielleicht findet man es bequemer, auch die Röhre *B* mit Cubikcentimetertheilung zu versehen. Bei starken Strömen kann man einen immer gleichbleibenden Widerstand einschalten, welcher sich in dem Apparate selbst findet in der Flüssigkeitslänge der Kautschukröhre. wenn man die eine Elektrode in den unteren Theil von *B* verlegt und nun hier entweder den Wasserstoff oder Sauerstoff fortgehen lässt.

Ich habe hier diese Form des Voltameters so beschrieben, wie ich mir denselben selbst angefertigt habe, und wie derselbe leicht von Jedermann zusammengestellt werden kann; ein Glasbläser würde natürlich das Ganze in gefälligere Gestalt bringen und besonders die Siegelackdichtungen durch Verschmelzung des Glases ersetzen. Auch die Theilung ist zweckmässiger in Cubikcentimeter auszuführen, sodass man keine Tabelle nöthig hat. Wenn man auf beide Röhren Theilung anbringt, so ist es angenehm, die eine davon gewöhnlich in Cubikcentimetern, die andere in 1,5 Ccm. = 1 auszuführen, sodass man auf diesen direkt den Wasserstoff ablesen kann, welcher in der von der anderen Röhre angegebenen Knallgasmenge enthalten ist.

Basel, im April 1885.

Ueber die Anwendung von Elementen, Oxyden, Sulfiden und Sauerstoffsalzen zur Halogenübertragung;

von

C. Willgerodt.

Bei der Uebertragung der Halogene auf organische Verbindungen wurden als Halogenüberträger bis jetzt meist Halogenverbindungen von Metalloïden und Metallen in Anwendung gebracht; weniger bediente man sich der freien Elemente. Im Jahre 1862 verwendete H. Müller in diesem Sinne $SbCl_5$ und $SbCl_3$. 1875 entdeckte Aronheim die chlorübertragende Eigenschaft an dem Molybdaüpentachlorid. 1884 wurden von Page[1]) auf Veranlassung von Lothar Meyer Versuche der Chlorirung mit Hilfe der verschiedensten Chloride durchgeführt.

Von den Elementen wurde besonders das Jod als ein vorzüglicher Halogenüberträger erkannt, und zwar schon im Jahre 1862 von H. Müller. Weiter gelangte von den Elementen für gedachten Process nur noch das Aluminium und durch Hell[2]) der amorphe Phosphor zur Anwendung; indem er mit demselben Brom auf die Adipinsäure übertrug.

Im Winter 1884/85 löste ich zum Theil die mir gestellte Aufgabe, die Elemente, ihre Oxyde, Sulfide, sowie auch einige ihrer Sauerstoffsalze als Halogenüberträger für aromatische Substanzen anzuwenden. Man konnte voraussehen, dass diejenigen Elemente und ihre Oxyde etc. vorzügliche Chlor- und Bromüberträger sein würden, deren Chloride gute Dienste beim Chloriren leisteten; diese Voraussetzung hat sich, soweit meine Versuche jetzt reichen, als richtig erwiesen.

Als ausgezeichneter Chlor- und Bromüberträger haben sich das metallische Eisen und die Oxyde des Eisens bewährt. Beim Halogeniren der aromatischen Substanzen beschicke man dieselben vor dem Halogenzusatz mit Eisendrehspähnen, Eisenfeile oder auch mit Hammerschlag, Magneteisenstein, Rost, caput mortuum, Eisenglanz, Brauneisenstein etc. Auch mit Hilfe von Eisensulfid, Eisenvitriol und Spatheisenstein kann man halogenisiren. Die Eisenverbin-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 196.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1884, S. 2222.

dungen wirken selbst dann noch übertragend, wenn sie nur einen Bruchtheil einer sonst für diesen Process indifferenten Substanz ausmachen. So eignet sich der rothe gepulverte Ziegelstein, vermöge des in ihm enthaltenen Eisenoxydes, noch als langsamer Halogenüberträger.

Ausser dem Eisen und seinen Verbindungen wurden mit Erfolg verwerthet: Antimon und Antimonoxyd, metallisches Zinn und Zinnoxyd. Auch mit Hilfe von Braunstein konnte gut chlorirt werden, da aber Manganchlorür (wasserhaltig) durchaus keine Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur äusserte, so ist es wahrscheinlich, dass die Chlorübertragung des käuflichen Braunsteines einer Verunreinigung von Eisen zugeschrieben werden muss.

Weit geringere Uebertragungsfähigkeit als die bis jetzt aufgeführten Körper zeigen das Metall Wismuth und die Metalloïde Schwefel, Arsen und amorpher Phosphor. — Mit den Elementen Natrium, Magnesium, Zink, Kupfer, Quecksilber, Nickel und Blei, sowie auch mit Selen, Silicium und Kohlenstoff wurde ebenfalls experimentirt, und es wurde constatirt, dass Benzol in ihrer Gegenwart von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr angegriffen wird, als dies sonst bei Benzol ohne Zusatz der Fall ist.

Von den Elementen und ihren Verbindungen, die bis jetzt von mir noch nicht zur Halogenübertragung angewandt wurden, interessiren mich vorzüglich noch: Thallium, Gold, Molybdän, Chrom und Wolfram; mit denselben oder mit ihren zugänglicheren Verbindungen werde ich noch Versuche anstellen.

Schliesslich will ich noch anführen, dass bei der Halogenirung des Benzols in Gegenwart von Eisen oder den Oxyden des Eisens Monochlorbenzol, Ortho- und Paradichlorbenzol, (1:2:4) Trichlorbenzol und (1:2:4:5) Tetrachlorbenzol, Monobrombenzol und Dibrombenzole etc. erhalten wurden. Ausser dem Benzol wurden auch Toluol, Naphtalin, Anthracen und andere Körper chlorirt; von letzteren soll für jetzt nur noch das Nitrobenzol erwähnt werden, da dasselbe bei Gegenwart des Eisens oder der Eisenoxyde leicht in m-Nitrochlorbenzol überzuführen ist.

Die nähere Beschreibung der von mir angestellten Versuche verschiebe ich bis zur Vollendung der Arbeit.

Freiburg i. B., den 6. Juni 1885.

Ueber die Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung;

von

Alexander Saytzeff.

Die Veranlassung zu der hier folgenden Notiz gab die im 8. Hefte des 18. Bandes der Berl. Berichte, S. 1268, abgedruckte vorläufige Mittheilung von Max Gröger über die Oxydation von Talgfettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Der bei dieser Reaction erhaltenen Säure, die bei 122,5° schmelzen soll und die in völlig regelmässigen, rhombischen Blättchen krystallisirt, schreibt M. Gröger die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_6$ zu; er ist der Meinung, dass diese Säure sich auf Kosten der im Talg enthaltenen Oelsäure gebildet habe.

Vor mehr als zwei Jahren wurde von mir und Syrnew die Untersuchung über das Verhalten der Oelsäure zu verschiedenen Oxydationsmitteln begonnen, bei welcher Gelegenheit auch die Wirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung auf die genannte Säure ermittelt wurde. Der Abschluss sowie die Veröffentlichung dieser Arbeit wurde aber verzögert durch den frühzeitigen Tod des talentvollen W. Syrnew, der bei den betreffenden Untersuchungen als Mitarbeiter grossen Eifer an den Tag legte. Die von uns erlangten Resultate bestehen in Folgendem:

Die durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltene Säure krystallisirt gleichfalls in rhombischen Blättchen, aber ihr Schmelzpunkt liegt bei 136,5° und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_4$, welche durch die Analyse der Säure und ihrer Salze festgestellt wurde. Dass dieselbe in der That 18 Atome Kohlenstoff enthält, wird aber ganz besonders durch ihre Fähigkeit, mit PJ_3 und Wasser Monojodstearinsäure zu bilden, die durch Reduction sich in Stearinsäure verwandelt, bewiesen.

Bei näherer Untersuchung der von uns erhaltenen Säure hat sich ihre Identität mit der Dioxystearinsäure, welche von Overbeck[1]) aus der Verbindung der Oelsäure mit Brom $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ erhalten wurde, herausgestellt; nach unseren Untersuchungen liegt aber der Schmelzpunkt der Dioxy-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 72.

stearinsäure von Overbeck gleichfalls bei 136,5°—137° und nicht bei 126°, wie in seiner Abhandlung angegeben wird.

Das Nähere über unsere Untersuchungen beabsichtige ich erst nach Beendigung des zweiten Theils der Arbeit, der das Verhalten der Elaïdinsäure bei der Oxydation behandelt, zu veröffentlichen.

Kasan, den 6. Juni 1885.

Notiz über die Oxydation des Phenols mittelst Nitrobenzol;

von

M. Siegfried.

Schüttelt man die Lösung von Phenol in überschüssiger 24procentiger Natronlauge in der Kälte mit Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit sofort ziegelroth. Die Mischung, welche sich schon bei gelindem Erwärmen schwarz färbt, scheidet nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° das Natronsalz einer Säure ab, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als Oxalsäure erkannt wurde. Zur Analyse wurde die mit 2 Molekülen H_2O krystallisirte Säure verwendet.

0,607 Grm. enthielten 0,1147 Grm. C und 0,02935 Grm. H, woraus sich folgende Procentzahlen ergeben:

	Berechnet.	Gefunden.
C	19,0	18,9
H	4,8	4,8

Neben der Bildung von Oxalsäure wurde die von Kohlensäure beobachtet. Die Oxydation des Phenols durch Nitrobenzol liefert also dieselben Produkte, wie die von B. Tollens[1]) mit übermangansaurem Kali ausgeführte.

Das diese Oxydation bewirkende Nitrobenzol wird zu Azobenzol reduziert, wie der Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt der durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen rothen Substanz ergaben. Als Schmelzpunkt wurde der des Azobenzols, 66°, gefunden.

0,227 Grm. geben bei 22° und 761 Mm. Bar. 30,1 Ccm. N = 0,343 Grm., was folgender Procentzahl entspricht:

---

[1]) Compt. rend. 67, 517.

	Berechnet.	Gefunden.
N	15,4	15,1

Es erscheint auffallend, dass das Nitrobenzol bei seiner Reduction zu Nitrobenzol im Phenol eine so tiefe Zersetzung bewirkt, während es unter sonst gleichen Verhältnissen den Aethylalkohol nur zu Aldehyd oxydirt.

Ausserdem bildet sich ein schwarzes, in Natronlauge lösliches Harz.

Zum Schluss möchte ich die Beobachtung hinzufügen, dass Oxalsäure bereits einige Grad unter 100° zu sublimiren beginnt, was im Gegensatz zu den übrigens sehr verschiedenen Angaben der Lehrbücher steht.

Leipzig, chemisches Universitätslaboratorium.

Ueber Cyananilin und einige Abkömmlinge desselben;

vorläufige Mittheilung

von

Adolf Senf.

Zur Aufklärung der noch nicht sicher festgestellten Constitution des Cyananilins habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer eine Reihe von Versuchen angestellt, über welche ich vorläufig das Folgende mittheile.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes oder in Aether suspendirtes Cyananilin entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{15}N_5O_5$, welche, für sich erhitzt oder mit Wasser gekocht, Isocyanphenyl abspaltet; in letzterem Falle wird aus der Lösung durch Natronlauge Cyananilin gefällt. Längeres Behandeln des letzteren mit salpetriger Säure bewirkt Bildung einer Verbindung, welche, mit Natronlauge gekocht, P-Nitroanilin liefert.

Isocyansaures Phenyl reagirt lebhaft auf Cyananilin unter Bildung von Diphenylharnstoff. — Jodmethyl erzeugt daraus reichliche Mengen Dimethylanilinsalz. — Mit der Einwirkung von Säurechloriden resp. -Anhydriden bin ich noch beschäftigt.

Die Frage, in welcher Weise die Fähigkeit von Derivaten des Anilins, sich mit Cyan zu vereinigen, beeinflusst wird, je nach der Natur der Substituenten und nach der

Zahl der substituirten Wasserstoffatome, habe ich in Angriff genommen; es sei erwähnt, dass sich Bromanilin noch mit Cyan verbindet, Di- und Tribromanilin aber nicht.

Das dem Cyananilin correspondirende Cyanphenylhydrazin: $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N\Big)_2(CN)_2$, welches sich durch Einwirkung von Cyan auf alkoholisches Phenylhydrazin bildet, habe ich ebenfalls näher zu untersuchen begonnen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium, Juni 1885.

Ueber Benzoïnanilid und Derivate desselben;

vorläufige Mittheilung

von

K. Voigt.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Einwirkung von Anilin auf Benzoïn untersucht. Ueber die bisher gewonnenen Resultate sei kurz berichtet; ausführliche Mittheilungen sollen bald folgen.

Die Angabe Schiff's[1]), dass durch Erhitzen von Benzoïn mit Anilin im Rohr auf 200° eine Verbindung: $C_{26}H_{22}N_2$ entstehe, hat sich nicht bestätigt. Aus beiden Agentien erhielt ich ein in gelblichen, bei 101° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Produkt von der Zusammensetzung: $C_{20}H_{17}NO$, welches als Benzoïnanilid: $C_6H_5CO, CH(NHC_6H_5)C_6H_5$ aufzufassen ist. Salpetrige Säure erzeugt daraus in weingeistiger Lösung das Nitrosoderivat:

$$C_6H_5CO, CH[N(NO)C_6H_5]C_6H_5$$

(weisse, bei 140° unter Zersetzung schmelzende Blättchen). Bei Ausschluss von Wasser entsteht eine andere Verbindung. — Essigsäureanhydrid verwandelt Benzoïnanilid in eine Acetverbindung (von 153° Schmelzpunkt). Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf ersteres, sowie über das Verhalten der Nitrosoverbindungen sind noch im Gange.

Leipzig, Chem. Laboratorium, Juni 1885.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 356.

Fig. 1.

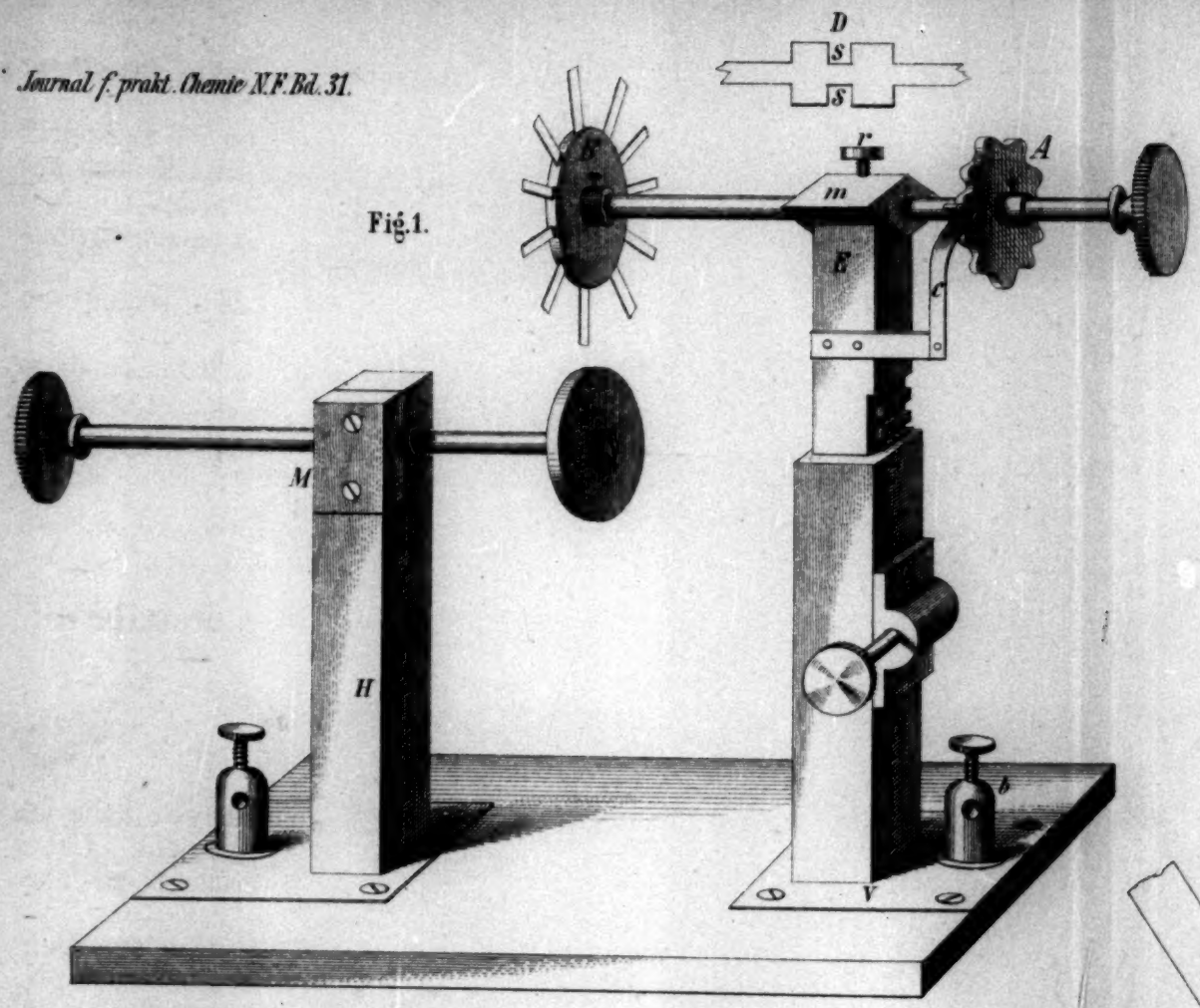


Fig. 2.

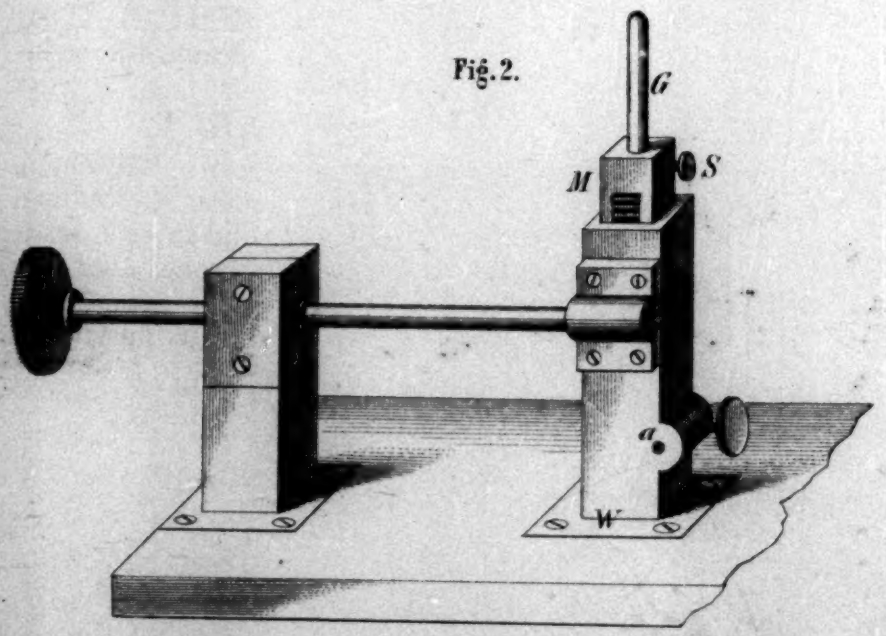


Fig. 4.

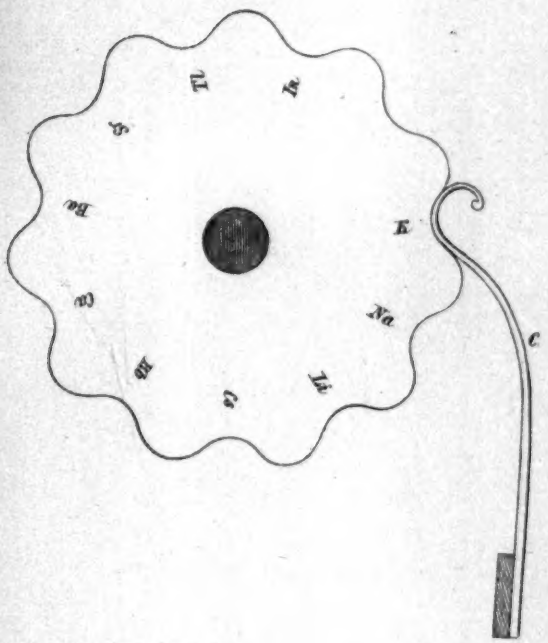
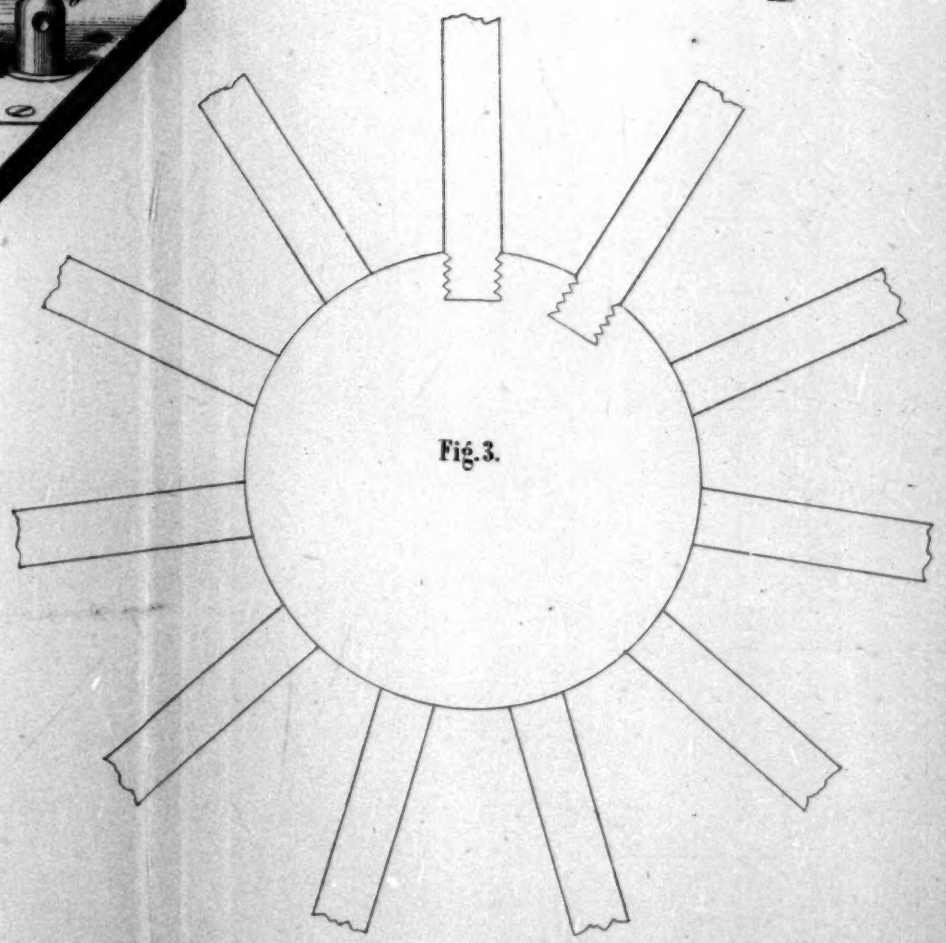


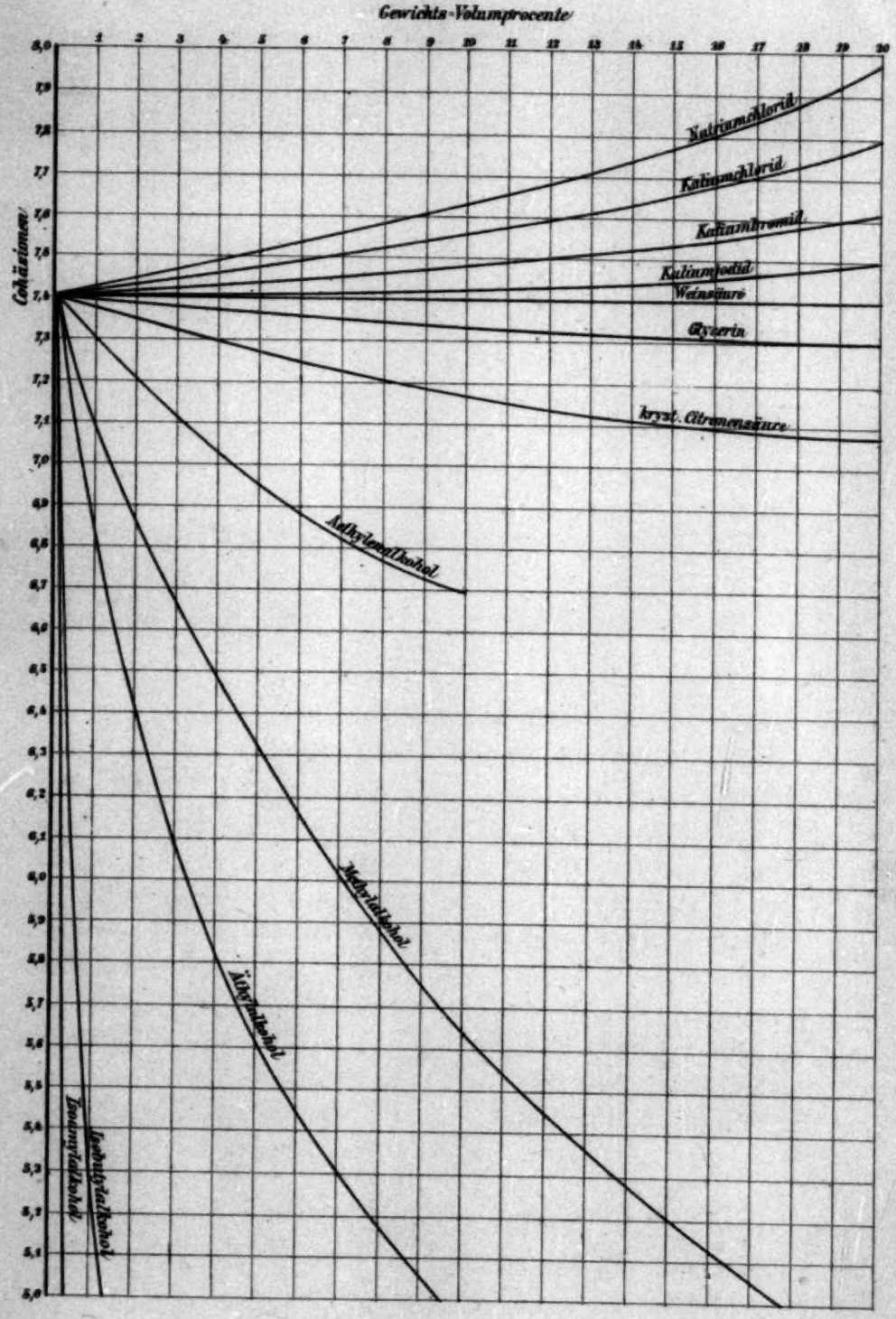
Fig. 3.



Walter.

Lith. Anst. v. C. Kurst, Leipzig.

Curven der wirklichen Cohäsion einiger wässriger Lösungen.



Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

J. Traube.

Fig. 1.

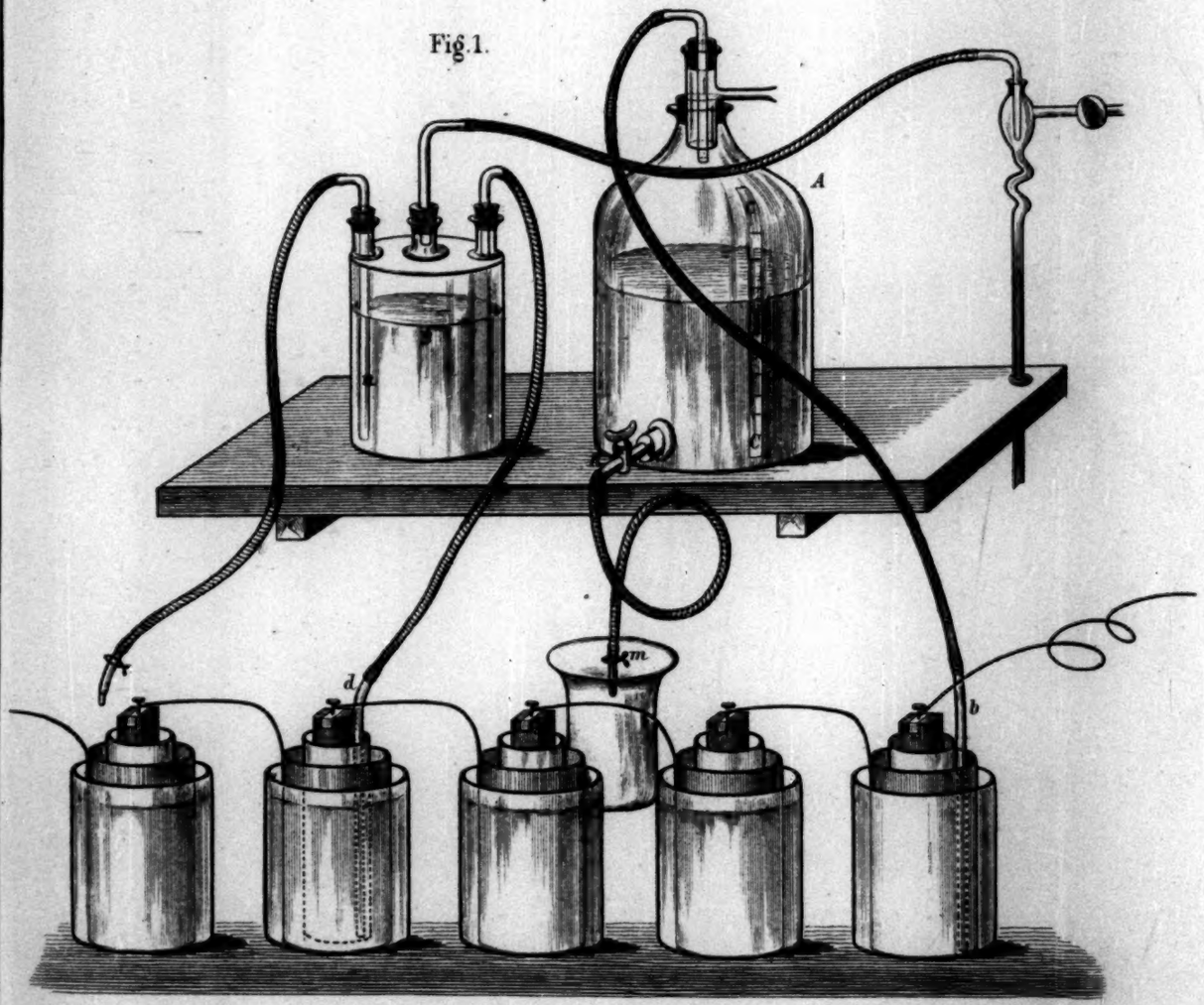
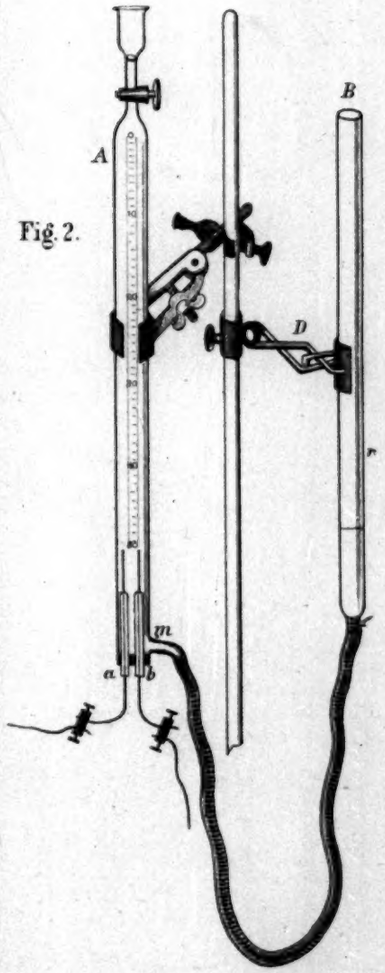


Fig. 2.



Walter.

Lith. Anst. von C. Kirst, Leipzig.